


22101675683

Louis Debacq

TYPOGRAPHIE FIRMIN-DIDOT. — MESNIL (EURE).

LEÇONS

DE CHIMIE

PROFESSÉES

AUX ÉLÈVES DE L'ÉCOLE SAINTE-BARBE

QUI SE PRÉPARENT A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

PAR

M. ALFRED RICHE

Professeur de chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Essayeur des monnaies de France
Chevalier de la Légion d'honneur

TROISIÈME ÉDITION

PARIS

LIBRAIRIE DE FIRMIN-DIDOT ET Cie

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT, RUE JACOB, 56

1876

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

1. Corps, matière. Force. Inaltérabilité de la matière et de la force. — La forme, la couleur et les autres caractères extérieurs des milliers d'objets qui nous entourent sont variables à l'infini; mais leurs propriétés essentielles sont identiques : tous sont inertes, impénétrables, doués d'une certaine étendue. Afin de rappeler à l'esprit cette similitude de constitution, on les désigne par un terme unique, celui de *corps,* et on donne au principe dont ils sont formés un seul et même nom, celui de *matière.*

Il règne un mouvement incessant dans la nature; ainsi, la pluie, la neige, tombent des régions élevées de l'atmosphère, la vapeur d'eau s'élève des rivières, et se répand en brouillards qui flottent dans l'air. Comme l'homme est étranger à ces mouvements, et comme la matière est inerte par elle-même, on a été conduit à supposer dans la nature extérieure des causes de ces mouvements, et on a personnifié ces causes sous le nom général de *forces.* Les principales sont : l'attraction, la chaleur, la lumière, l'électricité, le magnétisme.

On a cru, pour ainsi dire, jusqu'à nos jours, que la matière et la force se créent et se détruisent sans cesse dans la nature, et, il faut l'avouer, cette opinion a pour elle la vraisemblance. Ne voit-on pas le fer, qui se rouille à l'air, augmenter de poids, le charbon, qui brûle dans un foyer, s'y consumer? Ne voit-on pas naître de la chaleur lorsqu'on frotte une allumette, ou disparaître du mouvement quand un marteau vient frapper une enclume? Eh bien, ce ne sont là que des apparences; dans ces diverses actions, il ne se crée, ou il ne se perd, ni un

atome de matière, ni une dose de force capable de mouvoir un grain de sable.

C'est à un Français, à Lavoisier, que revient l'honneur d'avoir établi que la matière se conserve éternellement. Il a découvert cette grande vérité en introduisant la balance dans le laboratoire du chimiste, en pesant tous les corps qu'il mettait en réaction, et tous ceux qui naissaient dans l'opération. Cette idée a fait de la chimie une science dont les progrès merveilleux, depuis cette époque, sont un sujet inépuisable d'étonnement.

Si le fer augmente de poids lorsqu'il se rouille, c'est parce que ce métal absorbe et solidifie dans son intérieur l'humidité de l'air, et un de ses principes, appelé l'*oxygène.* Si le charbon se consume dans le foyer, c'est parce que ce combustible s'unit à ce même principe de l'air pour donner un gaz invisible, appelé l'*acide carbonique,* qui se répand dans l'atmosphère. Ajoutez, d'une part, le poids du fer à celui de l'oxygène et de l'eau, et, d'autre part, le poids du charbon à celui de l'oxygène, et vous trouverez mathématiquement le poids de la rouille et celui de l'acide carbonique.

La découverte de l'inaltérabilité de la force est d'origine plus récente encore. Elle est due au concours d'un grand nombre de savants, au premier rang desquels sont Rumfort, Mayer, Joule, Hirn, etc.

De prime abord, cette vérité paraît aussi attaquable que semblait l'être celle de l'invariabilité de poids de la matière. Ainsi, quand le marteau tombe pesamment sur l'enclume, la force paraît anéantie. Erreur, le mouvement du marteau dans l'espace s'est transformé en une autre sorte de mouvement, en un mouvement intérieur, qui a lieu entre les particules de l'enclume et celles du marteau, et qui se manifeste par leur échauffement : ce mouvement intérieur est la chaleur.

Dans les expériences faites, ces années dernières, sur la résistance des plaques de blindage, on a parfaitement établi que, dans le cas où le boulet traverse le fer, sa température s'accroît d'une manière peu notable, tandis que si la plaque résiste, le

boulet s'échauffe fortement, quelquefois même jusqu'à l'incandescence; de sorte que nous devons admettre que, dans les circonstances où le mouvement extérieur est détruit, la chaleur apparaît.

Inversement, la chaleur se transforme en mouvement, en travail. C'est le charbon, qui brûle dans le foyer de la chaudière à vapeur, qui entraîne la locomotive, ou met en mouvement les outils, les rouages des usines. Il y a un rapport constant entre une dose déterminée de chaleur et la quantité de travail que cette chaleur produit : ce rapport se nomme l'équivalent mécanique de la chaleur.

D'autre part, nous voyons, dans maintes circonstances, la chaleur se transformer en électricité, en magnétisme, en lumière, et réciproquement. Or, quand on analyse avec soin les ciconstances dans lesquelles une force paraît s'anéantir, on trouve que, dans la réalité, elle n'a fait que se transformer en une autre. Par suite, nous admettrons que la force, pas plus que la matière, ne se crée ou ne se perd.

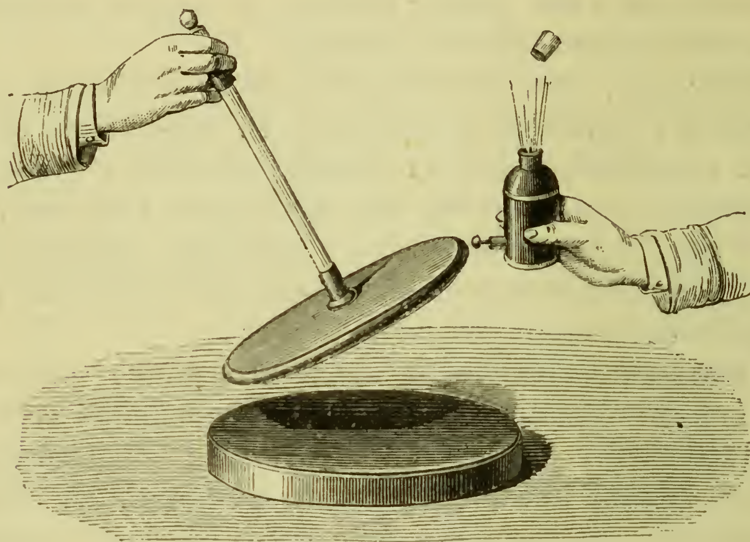
2. **Physique et chimie.** — Force et matière, voilà donc deux grands sujets dont l'étude résume en définitive celle de la nature entière. La physique a pour but la connaissance des lois suivant lesquelles agissent les forces. La chimie fait connaître les propriétés des corps et cherche à pénétrer leur constitution; elle se lie donc aux sciences naturelles parce qu'elle est descriptive, et elle se rattache à la physique parce qu'elle doit se rendre compte des forces qui interviennent dans la production des phénomènes.

Sa méthode est différente de celle des sciences mathématiques, elle procède par l'observation et l'expérience. Appliquons de suite la méthode d'obervation, faisons des expériences.

3. **Phénomènes physiques, phénomènes chimiques.** — Lorsqu'on frotte une tige de verre et qu'on en approche des barbes de plume, des fragments de papier ou d'autres corps légers, ils sont attirés. Mais, au bout de quelque temps, ils se détachent d'eux-mêmes, et ils sont alors tout à fait identiques à ce qu'ils étaient avant l'expérience.

On donne le nom de *phénomènes physiques* à ces sortes d'actions qui ont pour caractères d'être essentiellement transitiores et de n'altérer en rien la nature intime des corps.

Lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un vase à parois métalliques contenant de l'oxygène et de l'hydrogène, une détonation se fait entendre, et le bouchon, qui ferme l'appareil, est projeté violemment. A partir de ce moment, l'oxygène et l'hydrogène ont disparu, et un corps bien différent, l'eau, se trouve à leur place.



(Fig. 1.)

Cet appareil se nomme le *pistolet de Volta* (*fig.* 1).

On désigne par le nom de *phénomène chimique* ce second mode d'action, qui se distingue du précédent en ce que le phénomène produit est durable, et en ce qu'il donne naissance à des substances différentes de celles qui ont concouru à leur formation.

Voici un second exemple de ces deux sortes de phénomènes :

Le papier ordinaire ne subit aucune modification durable lorsqu'on l'expose aux rayons solaires : il est éclairé et échauffé. Ces effets disparaissent avec la cause qui les produit, et le papier se retrouve tel qu'il était avant l'action de la lumière.

Il n'en est pas de même quand on substitue au papier ordinaire le papier sensible des photographes, qui est imprégné par un composé argentifère. Aussitôt qu'il est frappé par un rayon lumineux, il noircit, et la teinte est indélébile parce qu'il reste dans les pores du papier un enduit brun d'argent extrêmement divisé.

4. **Décompositions, combinaisons chimiques.** — Quand un phénomène chimique se produit, on dit qu'il se passe une *réaction chimique*.

Deux circonstances peuvent se présenter.

Dans le cas du composé d'argent, qu'on expose à la lumière, il se forme des substances dont la constitution est plus simple que celle des corps qui leur ont donné naissance. Cette sorte de réaction se nomme une *décomposition chimique*.

Dans d'autres cas, lorsque l'oxygène et l'hydrogène s'unissent sous l'influence de l'étincelle électrique, par exemple, les corps se soudent l'un à l'autre pour former une substance plus complexe. On dit alors qu'il se produit une *combinaison chimique*; l'eau est une combinaison chimique d'oxygène et d'hydrogène.

Il se forme sans cesse autour de nous des combinaisons chimiques. Si le fer se rouille, c'est, avons-nous établi, parce qu'il se combine à l'oxygène et à l'humidité qui sont dans l'air; si le cuivre se recouvre de vert-de-gris, c'est qu'il se combine à l'oxygène, à l'eau, et à l'acide carbonique de l'air. La rouille et de vert-de-gris sont essentiellement différents du fer et du cuivre, par leur couleur, leur éclat, leur dureté, leur ténacité, leur malléabilité et toutes leurs autres propriétés.

5. **Corps simples, corps composés.** — Les exemples précédents conduisent à une autre conséquence.

L'eau fournit, par des traitements appropriés, de l'oxygène et de l'hydrogène. L'eau est un *corps composé*.

Quelque effort qu'on fasse, on ne peut retirer de l'oxygène et de l'hydrogène autre chose que ces corps eux-mêmes. Ce sont des corps *simples, indécomposables*, des *éléments*.

Le nombre des éléments était de soixante et un, il y a cinq ans; depuis cette époque, il s'est accru de quatre, grâce au re-

marquable procédé d'investigation que MM. Bunsen et Kirchhoff ont trouvé dans l'examen des spectres lumineux. Le nombre des corps simples est donc susceptible de s'accroître, mais il peut aussi diminuer, car rien ne prouve que certains corps indécomposables par les moyens connus de nous ne se décomposeront pas à leur tour si l'on fait usage d'agents plus énergiques. Ainsi, du temps de Lavoisier, la potasse et la soude étaient réputées des corps simples, et elles ont été classées comme telles jusqu'au jour où Davy, faisant usage d'une pile électrique très-puissante, en retira l'oxygène déjà connu, et le potassium et le sodium. Le nombre des corps simples ne s'en est pas trouvé modifié, il est vrai, mais il pourrait se faire que des corps, classés aujourd'hui parmi les éléments, fussent en réalité formés de deux corps simples déjà connus.

Le chimiste a dès lors deux modes de recherche à sa disposition : 1° la *synthèse*, par laquelle il réunit entre eux les corps simples pour produire des combinaisons chimiques, 2° l'*analyse*, par laquelle il revient du corps composé aux corps simples qu'il renferme, ou à des corps intermédiaires par leur constitution entre ce composé et les corps simples dont il est formé.

NOMENCLATURE.

La chimie possédant une langue spéciale, nous devons avant tout apprendre à la connaître.

6. **Essais anciens de nomenclature.** — Les anciens chimistes avaient reconnu que certains corps offrent les mêmes caractères généraux, paraissent taillés sur le même modèle, et ils avaient représenté ce fait en leur donnant un nom général; de là les expressions de vitriols pour les sulfates, de métaux cornés pour les chlorures, etc. Cette nomenclature était très-imparfaite, car elle ne s'appliquait qu'à un très-petit nombre de corps; elle avait l'inconvénient de faire usage de noms barbares ou ridicules; enfin elle variait suivant le pays ou la province : on peut citer certains corps, le bisulfate de potasse, par exemple, qui avait jusqu'à cinq noms différents.

7. **Nomenclature actuelle.** — L'idée de créer une nomenclature raisonnée et universelle revient à Guyton-Morveau. L'Académie des sciences adopta cette idée et nomma trois commissaires, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy.

La commission consulta les chimistes étrangers, s'entoura des lumières des physiciens et des géomètres, et Lavoisier fit en 1787 le rapport sur cette importante question, rapport qui est la base de la nomenclature que nous suivons aujourd'hui. On l'appelle, à juste titre, la nomenclature de Lavoisier, parce qu'elle est, en définitive, l'expression de sa manière d'envisager les corps.

Les composés y sont classés par groupes : l'un contient, par exemple, les corps oxygénés, un autre les corps chlorés,

un troisième ceux dans lesquels entre l'acide sulfurique, etc. Ce qui revient à dire que les composés sont considérés comme formant des *genres* dans lesquels rentrent des *espèces*. Dès lors chaque composé est représenté par un nom double, comme dans les sciences naturelles; l'un désigne le genre et l'autre l'espèce : de là le nom de *système dualistique* par lequel on le désigne fréquemment.

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

8. Le nom des corps simples n'est astreint à aucune règle. Lavoisier le leur donnait tel, qu'il rappelât une de leurs propriétés les plus saillantes, mais on reconnut bientôt que ces dénominations présentaient un inconvénient réel, car il pouvait arriver que certains corps, découverts plus tard, possédassent eux-mêmes cette propriété. Ainsi le nom de l'oxygène est tiré de deux mots grecs (ὀξύς, acide; γεννάω, j'engendre), qui indiquent que ce corps engendre des acides; or, le soufre, le chlore, produisent des acides. Il vaut donc mieux suivre l'exemple de Berzélius, qui donnait aux corps simples des noms tout à fait arbitraires; le sélénium tire son nom de σελήνη, la lune; le tellure doit le sien à *tellus*, la terre; le chlore, l'iode sont nommés d'après leurs couleurs (χλωρός, jaune-verdâtre; ἰώδης, violet); le brome d'après son odeur (βρῶμος, odeur désagréable), etc.

Le potassium, le sodium, doivent leur nom à celui des substances, potasse, soude, desquelles on les extrait.

9. **Distinctions entre les métalloïdes et les métaux.** — Les corps simples se divisent en *métaux*, et en *corps non métalliques* ou *métalloïdes*.

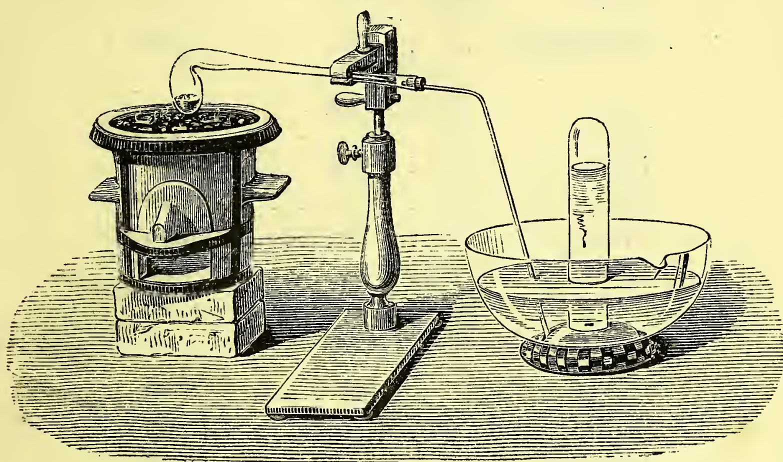
Les métalloïdes sont ternes et mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité; les métaux sont, au contraire, brillants et bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

L'étude de ces divers corps fera ressortir entre eux des différences non moins saillantes au point de vue chimique.

Les métalloïdes s'unissent à l'hydrogène, les métaux ne s'y combinent qu'exceptionnellement.

Les métalloïdes, en s'unissant à l'oxygène, forment en général des acides (12); aucune de leurs combinaisons oxygénées ne possède les propriétés basiques (13). Les métaux, au contraire, donnent avec l'oxygène des combinaisons basiques; quelques-uns produisent en outre des acides, mais ces composés sont peu stables.

La destruction par la chaleur de la rouille de mercure, c'est-à-dire du composé que le mercure forme, quand on le chauffe à l'air, fournit un métalloïde et un métal (*fig.* 2).



(Fig. 2.)

Quand on la porte à une température élevée dans une cornue en verre peu fusible, munie d'un tube se rendant sous une éprouvette remplie d'eau, il se dégage un gaz, l'oxygène, qui est un corps non métallique, et il reste dans le col de la cornue des gouttelettes brillantes de mercure métallique.

Mais il ne faut jamais perdre de vue l'axiome de Linné : *natura non facit saltus.* Cette distinction est faite pour les besoins de l'exposition; il n'y a pas de différence tranchée entre les métalloïdes et les métaux, et il existe des corps intermédiaires comme l'arsenic, l'antimoine, l'étain, qui pourraient être placés tout aussi bien parmi les métalloïdes

que parmi les métaux et qui servent de transition entre les métaux et les métalloïdes très-accusés.

Aujourd'hui le nombre des métalloïdes est de 16 et celui des métaux est de 49.

Les métalloïdes ont été divisés en quatre familles naturelles par M. Dumas.

La classification des métaux a été établie par Thenard. Elle est tout à fait artificielle, car elle ne repose que sur une seule propriété, l'oxydation.

MÉTALLOÏDES.

Hydrogène........	H......	1[1],00

1re famille.

Fluor.............	Fl......	19,00
Chlore............	Cl......	35,50
Brome...........	Br......	80,00
Iode.............	I.......	127,00

2e famille.

Oxygène..........	O......	8,00
Soufre............	S.......	16,00
Sélénium..........	Se......	39,75
Tellure...........	Te......	64,50

3e famille.

Azote............	Az.....	14,00
Phosphore........	Ph.....	31,00
Arsenic...........	As......	75,00
Antimoine........	Sb......	122,00

4e classe.

Carbone..........	C.......	6,00
Bore......... ...	Bo......	11
Silicium..........	Si......	28,00

[1] Ce nombre et les suivants représentent un poids de ces corps qu'on nomme leur équivalent (41).

MÉTAUX.

1re *classe.*

Potassium..........	K......	39,00
Sodium............	Na.....	23,00
Lithium	Li......	7,00
Rubidium..........	Rb.....	85,00
Cæsium...........	Cs......	133,00
Thallium..........	Tl......	204,00
Barium...........	Ba......	68,50
Strontium.........	Sr......	43,75
Calcium	Ca......	20,00

2e *classe.*

Magnésium........	Mg.....	12,00
Manganèse........	Mn.....	27,50
Aluminium [1]	Al......	13,75
Glucinium........	Gl......	6,96
Zirconium	Zr......	33,58
Yttrium	Y......	32,18
Thorium..........	Th	59,50
Cérium...........	Ce......	47,25
Lanthane	La	48,00
Didyme...........	Di......	»
Erbium...........	Er......	»
Therbium.........	Th	»

3e *classe.*

Fer	Fe......	28,00
Nickel............	Ni......	29,50
Cobalt............	Co	29,50
Chrome...........	Cr......	26,28
Zinc..............	Zn......	32,75
Indium...........	In	»
Cadmium.........	Cd	56,00
Vanadium........	Va	68,46
Uranium..........	U.	60,00

[1] L'aluminium et le glucinium ont des propriétés qui les éloignent de cette classe, et l'on est indécis sur la place qu'il convient de leur attribuer.

4e *classe.*

Tungstène...........	Tu.....	92,00
Molybdène........	Mo....	48,00
Osmium..........	Os......	99,50
Niobium.........	Nb.....	»
Pelopium.......	Pe......	»
Tantale.........	Ta.....	92,29
Titane...........	Ti......	25,10
Étain...........	Sn......	59,00

5e *classe.*

Cuivre...........	Cu......	31,75
Plomb...........	Pb.....	103,50
Bismuth.........	Bi......	210,00

6e *classe.*

Mercure..........	Hg.....	100,00
Argent..........	Ag.....	108,00
Or............	Au.....	98,20
Platine..........	Pt......	98,50
Palladium.........	Pd......	53,25
Iridium...........	Ir......	98,50
Rhodium........	Rh.....	52,16
Ruthénium........	Ru.....	52,16.

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

10. Le nom des composés se forme avec celui des éléments à l'aide de quelques conventions relatives : 1° aux combinaisons des corps simples avec l'oxygène; 2° aux combinaisons d'un métalloïde avec un corps simple autre que l'oxygène et l'hydrogène ; 3° aux combinaisons de l'hydrogène avec un corps simple; 4° aux combinaisons de deux métaux.

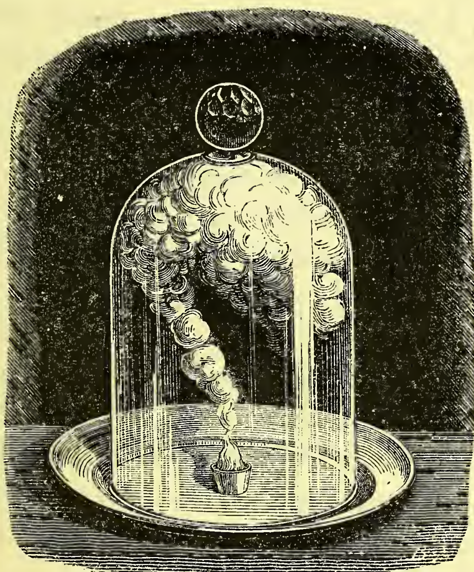
1° COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

11. Au moment où l'on créa la nomenclature, le rôle de l'oxygène dans la combustion, la respiration, l'oxydation des

métaux venait d'être découvert, et ce corps semblait être beaucoup plus important que les autres; c'est pourquoi l'on fit pour ses composés une nomenclature spéciale. C'est un fait regrettable, car l'expérience a montré depuis qu'il se comporte comme le soufre, le chlore et les autres métalloïdes.

COMPOSÉS BINAIRES.

12. **Acides.** — Lorsqu'on brûle dans l'oxygène du phosphore, du soufre, du charbon, des métalloïdes en un mot, il se forme une combinaison qui possède la saveur du vinaigre (*acetum*) : de là le nom d'*acide* qu'on lui donne. On reconnaît un acide à ce qu'il rougit une infusion végétale bleue faite avec un lichen, nommé le *tournesol,* ou qu'il rougit le sirop de violettes (*fig.* 3).



(Fig. 3.)

Si l'on enflamme, sous une cloche, du phosphore placé dans une petite coupelle, il se forme d'épaisses fumées qui se condensent en flocons sur l'assiette et sur les parois de la cloche. Ce corps est acide, car si l'on verse sur l'assiette du sirop de violette ou de la teinture de tournesol, ces matières colorantes deviennent d'un rouge intense.

On désigne un acide en faisant suivre le mot *acide,* du nom du corps qui l'a fourni, terminé par la désinence *ique.*

Le carbone et l'oxygène forment l'acide carbon*ique.*
Le silicium et l'oxygène forment l'acide silic*ique.*

Si un corps donne avec l'oxygène deux acides, on ne change rien à ce que nous venons de dire pour le plus oxygéné, et on remplace la désinence *ique* par la désinence *eux* lorsqu'on veut désigner l'acide le moins oxygéné.

Nous dirons par conséquent :

Acide arsén*ique*

pour exprimer l'acide de l'arsenic le plus oxygéné;

Acide arsén*ieux*

pour exprimer l'acide de l'arsenic le moins oxygéné.

On croyait, à cette époque, qu'un même corps ne fournit jamais plus de deux acides; mais on reconnut bientôt que certains éléments sont susceptibles d'en donner un plus grand nombre. On arrive à nommer trois, quatre et même cinq acides, formés par un même corps, en groupant les particules *per* (au-dessus), *hypo* (au-dessous), *ique* et *eux.*

Exemple : les acides formés par le chlore et l'oxygène;

Acide *per*chlorique (le plus oxygéné),
— chlorique,
— *hypo*chlorique (moins oxygéné que le précédent),
— chloreux,
— *hypo*chloreux (moins oxygéné que le précédent).

13. **Bases, oxydes neutres.** — Lorsqu'on attaque le potassium, le sodium, les métaux, en un mot, par l'oxygène, on obtient, en général, des combinaisons qui, lorsqu'elles sont solubles, ne rougissent pas la teinture bleue du tournesol.

On les appelle, plus spécialement, des *oxydes,* quoique ce mot puisse s'appliquer, dans un sens plus large, à tous les composés oxygénés.

Ces oxydes sont de deux sortes. Les uns ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide, verdissent le

sirop de violette et l'infusion de chou rouge, brunissent la teinture de curcuma, et surtout se combinent aux acides : ce sont les *bases* ou les *oxydes basiques;* quelques-uns portent encore l'ancien nom d'*alcalis*, ou d'*oxydes alcalins*. Les autres ne jouissent ni des propriétés acides ni des propriétés basiques; ils ont reçu le nom d'*oxydes neutres* ou *indifférents*, qui rappelle leur propriété la plus saillante.

La nomenclature de ces deux séries de composés est la même. On fait suivre le mot *oxyde* de la particule *de*, puis du nom du corps qui s'unit à l'oxygène. Exemples :

Oxyde de calcium,
Oxyde de zinc.

Ou bien on supprime la particule, et on termine par la désinence *ique* le nom du corps, exemples :

Oxyde calc*ique*,
Oxyde zinc*ique*.

Dans ce dernier système, si le corps forme deux oxydes, on emploie les désinences *ique* et *eux*, exemples :

Oxyde mercur*ique* (le plus oxygéné).
Oxyde mercur*eux* (le moins oxygéné).

Ce mode de nomenclature, dû à Berzélius, a l'avantage de rapprocher la nomenclature des oxydes de celle des acides, mais il offre l'inconvénient de ne pas indiquer le rapport entre les proportions d'oxygène qui sont dans ces composés.

Le système suivant, adopté généralement en France, est préférable. Comme les quantités d'oxygène qui s'unissent au même poids de l'autre corps, pour former les divers oxydes, sont entre elles comme les nombres très-simples 1, 3/2, 2, 3 (36), on fait précéder le mot oxyde des préfixes *proto*, *sesqui* (un et demi ou 3/2), *bi*, *tri*, réservant, bien entendu, le nom de *protoxyde* à celui qui renferme le moins d'oxygène. Exemples :

*Proto*xyde de maganèse,
*Sesqui*oxyde de manganèse,
*Bi*oxyde de manganèse.

Ce dernier, étant l'oxyde le plus oxygéné, reçoit aussi le nom de *peroxyde* de manganèse.

Par ce moyen, on peut désigner un nombre quelconque de composés.

Depuis la fixation du protoxyde de certains métaux, on a découvert un oxyde moins oxygéné ; on a nommé ce corps *sous-oxyde.*

L'usage a consacré quelques exceptions à ces règles et la conservation de l'ancien nom des corps suivants,

Eau.......	en place de protoxyde d'hydrogène,			
Potasse....	—	—	de potassium hydraté,	
Soude.....	—	—	de sodium	—
Chaux.....	—	—	de calcium,	
Strontiane..	—	—	de strontium,	
Baryte.....	—	—	de barium,	
Magnésie...	—	—	de magnésium,	
Alumine...	—	sesquioxyde d'aluminium,		
Silice......	—	d'acide silicique.		

COMPOSÉS TERNAIRES.

14. **Sels.** — Les acides se combinent aux bases : le résultat de cette union constitue un *sel.*

Si l'on verse de l'acide sulfurique dans de la potasse, il arrive un moment où les propriétés de l'acide et de la base ont entièrement disparu, où le tournesol n'est ni bleui ni rougi; à cet instant on dit qu'il s'est formé un sel neutre [1]. Pour dénommer un sel neutre on remplace la désinence *ique* de l'acide par la désinence *ate,* et la désinence *eux* par la désinence

[1] Le principe qui donne à la teinture de tournesol sa couleur *bleue* est un sel alcalin de soude ou de chaux (lithmate alcalin).

L'acide lithmique est rouge *pelure d'oignon.*

Ce sel, mis en contact avec un acide, est décomposé ; l'acide lithmique devient libre et manifeste sa couleur. Si l'acide est faible, il ne s'empare que d'une partie de la base, et il fournit un rouge moins accusé, le *rouge vineux.*

Si on ajoute une base forte à du tournesol rougi par un acide, elle sature tout l'acide lithmique et la teinture devient bleue.

Avec une base faible, l'acide lithmique ne sera saturé que partiellement, et la teinture prendra la couleur rouge vineux ou une teinte voisine.

ite, on fait suivre ensuite ce mot de la particule *de,* puis du nom de l'oxyde.

Nous dirons :

Chlor*ate* d'oxyde de zinc,
Sulf*ate* de potasse,
Chlor*ite* d'oxyde d'argent,
Sulf*ite* de soude.

Par abréviation, on supprime d'ordinaire le mot *oxyde*, mais il reste toujours sous-entendu. On dit :

Sulfate de zinc, au lieu de : sulfate d'oxyde de zinc;
Sulfate de cuivre, pour : sulfate d'oxyde de cuivre.

Quand un corps donne naisance à deux oxydes basiques, on fait intervenir le nom de l'oxyde lui-même pour éviter toute incertitude. Les mots,

Sulfate de *proto*xyde de fer,

signifient que la base contient du fer, mais qu'elle est formée par le protoxyde de ce métal. Le nom,

Sulfate de *sesqui*oxyde de fer,

signifie que la base n'est plus le protoxyde de fer, mais le sesquioxyde.

On peut encore, avec Berzélius, donner à ces sels les noms de

Sulfate ferr*eux*,
Sulfate ferr*ique*,

mais ils sont moins précis que les précédents.

Les acides s'unissent souvent aux bases en plusieurs proportions. Si la quantité d'acide l'emporte sur celle qui est dans le sel neutre, le sel est dit *sel acide*. Dans le cas contraire, le sel est dit *sel basique.*

Comme les quantités d'acides et de bases qui constituent ces sels sont toujours dans un rapport très-simple avec celles qui entrent dans le sel neutre, leur nomenclature ne présente pas de difficulté.

Pour nommer les sels acides, on place devant le nom du sel les préfixes *bi, sesqui, tri;* exemples :

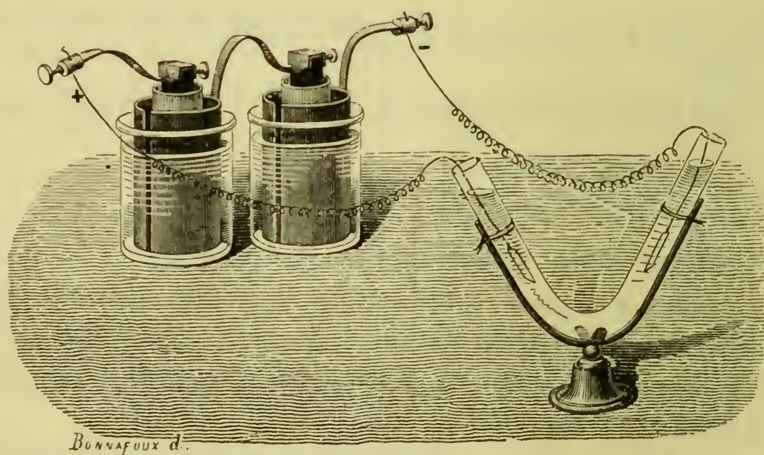
Carbonates.
- Carbonate neutre de soude.
- *Bi*carbonate de soude (contenant deux fois plus d'acide que le précédent).
- *Sesqui*carbonate de soude (contenant une fois et demie plus d'acide que le premier).

Pour nommer les sels basiques, on place ces mêmes particules devant l'adjectif *basique.* Exemples :

Acétates....
- Acétate neutre de plomb.
- Acétate *sesquibasique* de plomb (contenant une fois et demie plus d'oxyde de plomb que le précédent).
- Acétate *tribasique* de plomb (contenant trois fois plus d'oxyde de plomb que le premier).

On voit par ces exemples que dans les sels le genre est donné par l'acide et l'espèce par la base.

Lorsqu'on dirige un courant électrique à travers une dissolution de sulfate de soude ou d'un autre sel alcalin, la base se porte au pôle négatif et l'acide au pôle positif. On dit alors que la base est l'élément électro-positif, et que l'acide est l'élément électro-négatif (*fig.* 4).



(Fig. 4.)

Pour montrer ce fait, on place dans un tube en V une dissolution de sulfate de soude colorée en violet par l'infusion de chou rouge, et on fait passer le courant. Bientôt on voit la teinte devenir rouge au pôle positif, ce qui montre qu'un acide s'y

est porté, et cette teinte verdir au pôle négatif, ce qui indique en ce point la présence d'une base.

Donc, dans un sel, l'élément électro-négatif est l'acide, et c'est cet élément électro-négatif qu'on nomme le premier.

2° COMPOSÉS DES MÉTALLOIDES AVEC LES CORPS SIMPLES AUTRES QUE L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

COMPOSÉS BINAIRES.

15. Lorsqu'on soumet à l'influence du courant électrique un de ces composés, il se détruit, et les deux corps simples se portent chacun à un pôle différent.

Afin d'être conséquent, on désigne toujours en premier lieu le corps qui représente l'élément électro-négatif, c'est-à-dire celui qui se rend au pôle positif.

Si l'un des corps est un métalloïde et l'autre un métal, il n'existe aucune incertitude, car les métalloïdes sont électro-négatifs par rapport aux métaux; on nomme donc toujours le métalloïde en premier lieu.

On termine le nom du premier corps par la désinence *ure*, et on fait suivre ce mot de la particule *de* et du nom du second corps. Exemples :

Chlor*ure* de fer (métalloïde et métal),
Chlor*ure* de soufre (2 métalloïdes).

On ne dit pas,

Sulfure de chlore,

parce que le chlore est électro-négatif par rapport au soufre.

Ce que nous avons dit au sujet de la nomenclature des divers oxydes s'applique à ces composés binaires, et l'on comprendra sans peine ce que signifient les expressions

Protochlorure de fer,
Sesquichlorure de fer,

et qu'elles sont préférables à celles de

Chlorure *ferreux*,
Chlorure *ferrique*,

parce qu'elles expriment la composition exacte de ces chlorures.

Les chlorures, bromures et iodures métalliques, c'est-à-dire les composés binaires formés par le chlore, le brome, l'iode avec les métaux, ont une grande ressemblance avec les sels; on les nomme *sels haloïdes* (ἅλς, sel).

COMPOSÉS TERNAIRES.

16. Le soufre, le sélénium, le tellure, et même le chlore, le brome et l'iode, fournissent des composés binaires qui participent des propriétés des acides, et d'autres qui possèdent les propriétés des bases, car ces deux sortes de composés s'unissent, comme les acides s'unissent aux bases, pour former des sels. On nomme ces composés des *sulfacides*, des *chloracides;* des *sulfobases*, des *chlorobases;* des *sulfosels*, des *chlorosels*, par comparaison avec les acides, le bases, et les sels oxygénés proprement dits, qu'on nomme quelquefois des *oxacides*, des *oxybases*, des *oxysels*.

Le sulfure d'étain s'unit au sulfure de potassium comme l'acide stannique s'unit à l'oxyde de potassium :

On nomme le premier composé,

Sulfostannate de sulfure de potassium,

comme on nomme le second,

Stannate d'oxyde de potassium.

3° COMPOSÉS HYDROGÉNÉS.

17. Nous ferons, au sujet de ces composés, la même remarque que pour les composés oxygénés. Il est regrettable qu'au lieu de leur appliquer la règle générale, on ait imaginé pour eux des noms spéciaux.

COMPOSÉS BINAIRES.

18. Ces composés sont en général acides; il y en a de neutres, un seul est basique.

Les composés acides prennent le nom générique d'*hydracides*.

Pour désigner les diverses espèces d'hydracides, on fait suivre le mot *acide* du nom du corps qui s'unit à l'hydrogène terminé par la désinence *hydrique*. Exemples :

> Acide chlor*hydrique*, combinaison de chlore et d'hydrogène.
> Acide sulf*hydrique*, combinaison de soufre et d'hydrogène.

Berzélius a proposé pour ces corps les noms de *chloride hydrique*, *sulfide hydrique*.

Si le composé est neutre, on lui applique la règle générale. Exemples : les expressions,

> *Protocarbure d'hydrogène*, combinaison la moins carbonée de l'hydrogène.
> *Bicarbure d'hydrogène*, combinaison de carbone et d'hydrogène renfermant deux fois plus de carbone que la précédente.

Les dénominations d'*hydrogène protocarboné*, *bicarboné*, *phosphoré* sont vicieuses, parce que l'hydrogène, qui est l'élément électro-positif, est énoncé le premier.

Il n'existe qu'un composé hydrogéné binaire alcalin, c'est l'azoture d'hydrogène, auquel on conserve l'ancien nom d'*ammoniaque*.

COMPOSÉS TERNAIRES.

19. On suit la nomenclature des composés ternaires oxygénés. Exemple : l'expression,

> chlorhydrate d'ammoniaque,

signifie la combinaison entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

L'eau, composé hydrogéné, s'unit aux bases, aux acides, aux sels et même à quelques corps simples. Tous ces composés prennent le nom d'*hydrates*; ainsi l'on dit :

> hydrate de baryte,
> hydrate d'acide sulfurique,
> hydrate de chlore.

Souvent on emploie les expressions de

baryte *hydratée*,
acide sulfurique *hydraté*,
sulfate de soude *hydraté*.

4° COMPOSÉS FORMÉS PAR LES MÉTAUX ENTRE EUX.

20. La règle générale n'est pas suivie pour ces corps parce qu'on n'a pas pu les décomposer par la pile, et qu'il n'y a, par conséquent, pas de raison pour placer en premier lieu l'un des éléments plutôt que l'autre. On nomme ces composés des *alliages*. Si le mercure entre dans l'alliage, on supprime le mot *mercure*, et le composé prend le nom d'*almagame*. Exemples :

Alliage d'étain et de plomb, combinaison d'étain et de plomb.
Alliage d'étain, de bismuth et de plomb, combinaison de ces trois métaux.
Amalgame de plomb, alliage de mercure et de plomb.

21. **Réflexions sur cette nomenclature.** — Cette nomenclature pourrait donc être plus simple, car il n'y avait pas de nécessité à se départir de la règle générale pour représenter les combinaisons oxygénées et hydrogénées. Tout en faisant la part de ces anomalies qui ont l'inconvénient de surcharger la mémoire au début de l'étude de la chimie, il est incontestable que le nom des composés indique immédiatement la nature et le nombre des éléments dont ils sont formés.

Cette nomenclature présente encore l'avantage de faire connaître le rôle électrique des corps, car nous avons vu que l'élément électro-négatif était placé en premier lieu. Les corps, doués de mêmes propriétés électriques, possèdent en général les mêmes fonctions chimiques ; ainsi l'oxygène, le soufre et le chlore, qui sont les trois corps les plus électro-négatifs que l'on connaisse, possèdent des propriétés chimiques extrêmement voisines, tandis que les métaux et l'hydrogène, qui sont des corps électro-positifs, ont des caractères semblables, antagonistes de ceux des métalloïdes.

Donc, du nom d'un corps composé, on conclut immédiate-

ment sa nature, le rôle électrique, et la fonction chimique de ses éléments.

NOMENCLATURE SYMBOLIQUE.

La nomenclature symbolique est due à Berzélius.

22. **Corps simples.** — On représente les corps simples par une lettre majuscule, qui est en général la première de leur nom latin, ou par cette lettre majuscule suivie d'une minuscule, dans le cas où le nom de plusieurs corps commence par la même lettre. Ainsi, les mots, Carbone, Cadmium, Calcium, Chlore, Cuivre, commençant par la même lettre, on représente le carbone par le symbole C, le cadmium par Cd, le calcium par Ca, le chlore par Cl et le cuivre par Cu.

23. **Corps composés.** — On écrit les uns à côté des autres les symboles des corps qui constituent le composé, et à la droite de ces symboles on indique, par de petits chiffres, placés *comme des exposants*, les proportions de chaque corps qui entrent dans la combinaison.

Il était naturel de placer en premier lieu l'élément électro-négatif pour se conformer à la règle admise dans la nomenclaturé parlée, mais on fait l'inverse en raison de cette circonstance, qu'en chimie minérale l'élément électro-négatif est le plus souvent affecté seul d'un exposant. On a craint que ce chiffre, placé entre deux lettres, n'amenât une confusion dans les formules, et on a pris la regrettable habitude de placer en premier lieu le corps électro-positif, de sorte qu'on fait dans l'écriture l'inverse de ce qu'on prononce dans le discours.

1° *Composés binaires.*

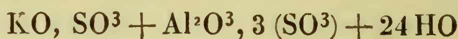
KO	indique	un composé	formé de	potassium et	d'oxygène.	
AzO	—	le premier	degré d'oxydation	de	l'azote;	
AzO^2	—	un composé	2 fois plus	oxygéné	que le	précédent;
AzO^3	—	—	3 —	—		premier;
AzO^4	—	—	4 —	—		—
AzO^5	—	—	5 —	—		—

2° *Sels.* — La base, c'est-à-dire l'élément électro-positif,

est placée la première ; on en sépare l'acide, c'est-à-dire l'élément électro-négatif, au moyen d'une virgule.

KO, SO^3 — sulfate de potasse neutre,
$KO, 2\ (SO^3)$ — bisulfate de potasse (renfermant deux fois plus d'acide sulfurique que le précédent),
PbO, AzO^5 — azotate de plomb neutre,
$3\ (PbO), AzO^5$ — azotate de plomb tribasique.

Grâce à ces symboles, on représente, à l'aide de quelques caractères, des corps dont la composition compliquée exige un nom très-considérable. Exemple :



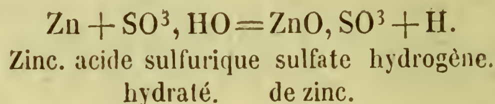
$$KO, SO^3 + Al^2O^3, 3\ (SO^3) + 24\ HO$$

signifie un sulfate double renfermant du sulfate de potasse neutre et du sulfate d'alumine neutre, unis à 24 équivalents d'eau.

24. **Avantages de cette nomenclature.** — Ces symboles permettent de représenter par des égalités rigoureuses les réactions des corps.

On place dans le premier membre les noms des substances réagissantes, séparés par le signe +. On écrit le signe de l'égalité =, et on réunit dans le second membre les noms des matières produites, qui sont en définitive, avec un arrangement différent, les mêmes que ceux dont la réunion constitue le premier membre.

Ainsi, quand on met du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau en présence, celle-ci est décomposée. Son oxygène se porte sur le zinc et produit de l'oxyde de zinc qui se combine à l'acide sulfurique, et l'hydrogène se dégage ; tout cela s'exprime par l'égalité :



$$Zn + SO^3, HO = ZnO, SO^3 + H.$$

Zinc. acide sulfurique hydraté. sulfate de zinc. hydrogène.

Nous montrerons bientôt (41) que ces symboles représentent non-seulement les noms, le rôle électrique, et la fonction chimique des corps simples qui constituent les composés,

mais encore certains poids de ces substances, appelés leurs équivalents.

52. **Système dualistique. Système unitaire.** — Il ne paraît pas que Lavoisier ait eu la pensée d'exprimer par le dualisme du nom des corps composés la nature dualistique des composés; il n'avait vraisemblablement en vue que de réunir les substances contenant un élément commun en leur donnant un nom de genre et un nom d'espèce. C'est plus tard que cette idée prévalut et elle fut admise généralement jusqu'à l'époque où les travaux de M. Dumas, de Liebig, de Laurent etc., donnèrent l'essor à la chimie organique. Le plus ardent promoteur du dualisme fut Berzélius. Or ce dualisme des corps composés n'existe pas en réalité. Prenons un exemple, le sulfate de potasse.

Cette expression, sulfate de potasse KO, SO^3, formée par les noms de l'acide sulfurique et de la potasse juxtaposés, a pour but de faire comprendre que, dans ce corps, l'acide sulfurique et la potasse ne sont pas intimement pénétrés, mais qu'ils sont restés juxtaposés.

On admet qu'il en est ainsi parce que l'on forme d'ordinaire le sulfate de potasse en unissant directement l'acide sulfurique et la potasse. Mais le sulfate de potasse se produit aussi par la réaction directe de l'oxygène sur le sulfure de potassium; par suite on aurait tout autant de droit à écrire sa formule $KS O^4$ qu'à l'écrire KO, SO^3.

L'expérience montre également que le sulfate de potasse se forme dès qu'on abandonne à l'air du sulfite de potasse KO, SO^2; par conséquent, sa formule rationnelle est tout aussi bien KO, SO^2, O que $KS O^4$ et que KO, SO^3.

Une autre raison, invoquée pour prouver que le sulfate de potasse contient juxtaposés l'acide sulfurique et la potasse, est la décomposition de ce sel par la pile, qui fournit de l'acide sulfurique à un pôle et de la potasse à l'autre. Cet argument est sans valeur aujourd'hui, car il est prouvé que ce sel ne se décompose pas en acide et en base, mais en acide et en oxygène qui se rendent au pôle positif, et en métal qui gagne le pôle négatif. Si, en réalité, l'on recueille de la potasse et

non du potassium, cela tient à ce que le potassium décompose l'eau pour former de la potasse et de l'hydrogène.

Pour le démontrer, il suffit de modifier légèrement l'appareil à décomposition des sels par la pile.

Plaçons dans un vase (*fig.* 5) une solution de sulfate de potasse et fixons dans le liquide un tube ayant la forme d'un siphon, disposé de manière que la plus petite branche plonge entièrement dans le bain. Ce tube contient du mercure.

Faisons rendre le pôle positif dans la solution du sel, et plongeons le pôle négatif dans le mercure par la longue branche du siphon.



(Fig. 5.)

Si, au bout d'une demi-heure environ, on retire le mercure et qu'on verse un peu d'eau sur ce métal, il est violemment attaqué, et il se dégage du gaz hydrogène. Or le mercure est tout à fait sans action sur l'eau, tandis que le potassium décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène; par conséquent le mercure placé au pôle négatif avait dissous du potassium.

On pourrait d'ailleurs recueillir le potassium en distillant l'amalgame dans une petite cornue en verre, au milieu d'un courant d'un gaz inerte, comme l'hydrogène.

Donc, dans le cas où l'arrangement d'un corps pourrait se déduire de son mode de formation, le sulfate de potasse présenterait plusieurs formules également vraisemblables, et si cet arrangement devait se conclure de son mode de décomposition par la pile, ce n'est pas la formule KO, SO^3 qui représenterait l'arrangement du soufre, de l'oxygène et du potassium dans ce corps, mais la formule K, SO^3, O. La conclusion

évidente de cette discussion est que l'on ignore le mode d'arrangement des corps simples dans les corps composés, et qu'on sort du domaine de l'expérience lorsqu'on écrit la formule du sulfate de potasse KO, SO^3.

Au point de vue de l'enseignement, le système dualistique se prête bien à l'explication des réactions de chimie minérale, et on le conserve, quoiqu'il ne soit qu'une hypothèse renversée par les faits.

Ainsi, cette manière d'envisager le sulfate de potasse fait prévoir la plupart de ses réactions, car, à moins de l'attaquer par des moyens de destruction violents, il se résout toujours en acide sulfurique et en potasse.

Elle éveille en nous l'idée des principales analogies qui existent entre ce sel, les sulfates en général et les autres sels de potasse.

Depuis quelques années, la théorie qui, fidèle à la méthode expérimentale, ne préjuge rien sur l'arrangement du soufre, du potassium et de l'oxygène, dans la sulfate de potasse, fait beaucoup de progrès dans l'esprit des chimistes et surtout dans l'esprit de ceux qui étudient la chimie organique. On la nomme *théorie unitaire*, par opposition à la théorie dualistique, parce qu'elle considère chaque composé comme un édifice unique, et que la seconde envisage au contraire chacun d'eux comme un édifice formé par la juxtaposition de deux autres.

Il ne faudrait pas en conclure que la théorie unitaire rejette l'idée d'un arrangement dans les corps composés ; elle dit simplement que, ne connaissant pas cet arrangement, elle se refuse à sanctionner par son langage tel arrangement plutôt que tel autre également rationnel.

Au lieu de faire intervenir à chaque pas l'idée de combinaison d'un corps avec un autre, elle admet l'idée de substitution d'un corps à un autre. Ainsi, pour en citer un exemple : au lieu de dire qu'en mettant l'acide sulfurique SO^3, HO avec la potasse KO, la potasse prend l'acide sulfurique et chasse l'eau, elle admet le fait expérimental tel qu'il se produit. Avant la réaction, l'on avait de l'acide sulfurique SO^4, H ; après la réaction l'on a le sulfate de potasse SO^4, K. Elle en conclut

que le potassium a pris la place de l'hydrogène, parce que l'expérience apprend cela et rien que cela.

La simplicité est tout aussi grande et le champ pour les spéculations scientifiques en devient beaucoup plus vaste, car le chimiste dualistique voit dans la sulfate de potasse un ensemble qui n'est guère modifiable qu'en remplaçant SO^3 par un autre acide ou KO par une autre base, tandis que le chimiste unitaire prévoit un nombre de substitutions possibles, beaucoup plus considérable, puisqu'elles portent, non pas sur deux corps KO et SO^3, mai s sur les trois corps simples dont le sel est formé.

LOIS DE LA CHIMIE.

La nature des forces chimiques est enveloppée d'obscurité. On admettait l'existence d'une force spéciale présidant aux réactions chimiques; M. H. Sainte-Claire Deville et d'autres savants se sont récemment attachés à montrer qu'il n'est pas nécessaire d'en supposer l'existence : cette force a reçu le nom *d'affinité*. Mais si les connaissances nous manquent sur la cause, nous n'en possédons pas moins aujourd'hui des notions assez précises sur les circonstances dans lesquelles les réactions ont lieu pour qu'on puisse établir des lois suivant lesquelles elles se produisent.

26. Ainsi, pour qu'il y ait action chimique, il est nécessaire que la distance entre les corps soit si faible qu'ils paraissent en contact.

Si l'on met sur une plaque de verre une goutte de dissolution de baryte et tout auprès une goutte d'acide sulfurique, elles restent limpides, quelque rapprochées qu'elles soient. Mais, dès qu'on les réunit, on voit un trouble se produire au point touché, et ce trouble se communiquer de proche en proche dans tout le liquide. L'expérience, faite avec plus de soin sur le porte-objet du microscope, montrerait qu'à un centième de millimètre de distance la réaction n'a pas lieu.

27. Quand une combinaison chimique se forme, il se produit un dégagement de chaleur et même de lumière, si la combinaison est énergique.

L'eau, que l'on verse sur la chaux, forme avec elle un hydrate, dont la production s'accompagne d'un dégagement de chaleur tel qu'une partie de l'eau est réduite en vapeur, et qu'en se plaçant dans des conditions convenables, on peut enflammer de la poudre.

Si l'on fait tomber quelques gouttes d'acide sulfurique sur de la baryte, la formation du sulfate de baryte produit un dé-

gagement de chaleur si considérable que la baryte devient incandescente.

D'ailleurs, quand nous nous chauffons, la chaleur développée par le combustible est due à sa combinaison avec l'oygène de l'air.

Certaines substances se décomposent en dégageant de la chaleur (223), (611); comme la décomposition est l'inverse de la combinaison, il faut admettre que l'union de ces corps s'est opérée avec *absorption* de chaleur. Nous verrons que ce fait s'observe toutes les fois que les corps ne se forment que d'une manière indirecte.

Ce qu'il est important de bien retenir, c'est que dans toutes les actions chimiques l'état calorifique varie, c'est-à-dire qu'il y a dégagement ou absorption de chaleur, conséquence du travail effectué.

Nous reviendrons (32), (102), (210) notamment sur ce rôle prédominant de la chaleur dans les phénomènes chimiques.

28. Lorsque les corps se combinent, on observe également un dégagement d'électricité, et, pour en avoir la preuve, il suffit de se rappeler que l'énorme quantité d'électricité qu'on obtient dans les piles est due à diverses réactions chimiques, et notamment à la réaction du zinc sur l'acide sufurique.

29. Les réactions s'exercent avec d'autant plus d'énergie que les corps sont plus dissemblables.

Les métaux, qui sont des corps dont les propriétés sont très-rapprochées les unes des autres, s'unissent avec difficulté et avec une production de chaleur presque insensible. Au contraire, les métalloïdes et les métaux se combinent avec un vif dégagement de chaleur : ainsi, l'antimoine, le fer, le cuivre, brûlent dans le chlore.

30. Les combinaisons diffèrent d'autant plus de leurs générateurs que ceux-ci sont plus dissemblables.

Les alliages ressemblent à s'y méprendre aux métaux, tandis qu'au contraire les sels ont perdu toutes les propriétés des acides et des bases. Ainsi, l'acide chlorhydrique et la soude sont des poisons et des agents corrosifs très-actifs, tandis que le chlorure de sodium, qui résulte de leur réaction, n'est

autre chose que le sel avec lequel on assaisonne les aliments.

31. Plus deux corps ont d'affinité l'un pour l'autre et moins ils forment de composés en s'unissant entre eux.

Le potassium prend feu dans le chlore, ce qui nous donne la mesure de son affinité pour lui ; on ne peut obtenir qu'un seul chlorure de potassium.

Au contraire, l'azote et l'oxygène, qui ne s'unissent pas directement dans les conditions ordinaires, forment cinq composés distincts.

32. **Affinité.** — L'affinité serait une force qui sollicite les particules des corps qui se combinent à se souder les unes aux autres, et qui détruit d'une façon plus ou moins complète les propriétés spéciales de chacun d'eux.

L'existence de cette force est purement hypothétique, et voici comment Verdet et M. H. Sainte-Claire Deville s'expriment sur ce sujet.

« Dans les machines à vapeur que nous venons d'étudier, nous avons vu la puissance motrice naître d'une consommation de chaleur, mais cette chaleur elle-même d'où vient-elle, sinon du travail des forces chimiques ?.... la puissance motrice n'est qu'une transformation médiate ou immédiate des affinités.

« Ces forces mystérieuses qui semblaient échapper à toute mesure précise rentrent ainsi sous l'empire de la mécanique générale, et deviennent accessibles aux évaluations numériques. Sans doute, on ne peut mesurer leur grandeur propre, c'est-à-dire déterminer les accélérations qu'elles communiquent en un temps donné aux atomes qu'elles sollicitent, mais leur travail dans la formation ou la destruction d'une combinaison quelconque peut s'apprécier avec la même certitude et la même précision que le travail d'une chute d'eau. Soit, par exemple, 1 gramme d'hydrogène et 8 grammes d'oxygène à une température déterminée ; unissons-les par l'action d'une des causes qui ont la faculté de provoquer la combinaison des deux gaz et ramenons à la température primitive les 9 grammes de vapeur formée. La quantité totale de chaleur, qui aura été cédée aux corps extérieurs pendant la suite de ces

transformations, multipliée par l'équivalent mécanique de la chaleur, sera l'expression exacte du travail des affinités, pourvu toutefois que le phénomène de la combinaison n'ait été accompagné d'aucun développement de travail extérieur, d'aucune communication de force vive à des corps étrangers, d'aucune création de force vive sensible dans les corps eux-mêmes qui prennent part à l'action chimique. » (*Verdet.*)

« Toute action chimique qui s'exerce ne peut produire que trois sortes d'effets : un travail mécanique, un courant électrique et de la chaleur. Or l'équivalent mécanique et la valeur en calories d'un courant électrique étant connus, le travail des affinités pourra s'exprimer en calories. On n'a donc pas besoin de chercher aux combinaisons chimiques d'autre cause que celle dont émane la chaleur elle-même. Il suffit d'énoncer que cette cause est nécessairement préexistante dans les éléments, de la même manière que la chaleur latente est emmagasinée dans les vapeurs pour que l'on puisse analyser tous les phénomènes dus à la combinaison sans recourir à cette archée qu'on appelle l'affinité, en un mot sans faire d'hypothèse. » (*M. H. Sainte-Claire-Deville.*)

Ainsi, quand nous dirons : *Ces deux corps ont beaucoup d'affinité,* ou bien *l'affinité est énergique entre ces corps,* cela signifiera : *ces corps sont très-aptes à se combiner.*

33. **Cohésion.** — Lorsqu'on jette les yeux sur les corps, on voit immédiatement qu'ils affectent trois états bien différents : ils sont *solides*, *liquides* ou *gazeux.*

Un solide est caractérisé par la résistance qu'il oppose à la séparation de ses diverses parties. Son volume augmente peu lorsqu'on le chauffe, il diminue peu lorsqu'on le comprime. Enfin sa forme est déterminée.

La cohésion des liquides est moindre que celle des solides. En effet, on éprouve toujours plus de résistance quand on veut séparer un corps solide qu'un corps liquide ; un très-léger effort permet de diviser les molécules de l'eau, de l'huile. Le volume des liquides varie peu avec la chaleur et la compression, mais leur forme est indéterminée, elle est celle des vases dans lesquels ils sont renfermés.

On prouve en physique que les molécules gazeuses sont dans un état de répulsion continuel. Par conséquent les gaz sont caractérisés par ce double fait, que leur volume et leur forme sont éminemment variables; ils se répandent dans l'espace entier où ils sont enfermés.

La cause principale des variations de la cohésion est la chaleur. Ainsi le caoutchouc, la cire, durcissent au froid, se ramollissent à la chaleur; le diamant se change en noir de fumée qui a la même constitution que lui, lorsqu'on le chauffe, et tout porte à penser que si l'on parvient à faire l'opération inverse, à changer le noir de fumée en diamant, ce sera par un procédé qui lui soustraira de la chaleur.

On fait passer successivement la glace à l'état d'eau liquide, et à l'état de vapeur d'eau, en la soumettant à l'action de la chaleur, et on produit les résultats inverses, c'est-à-dire le passage de la vapeur d'eau à l'état liquide, puis à l'état solide, en la soumettant à un refroidissement graduel.

La majeure partie des corps solides ont été liquéfiés, puis gazéifiés sous l'influence de la chaleur; inversement on est parvenu, soit par le refroidissement, soit par la compression, à liquéfier et même à solidifier la plupart des gaz. Aussi peut-on dire que tous les corps doivent être susceptibles d'exister aux trois états, ce qui revient à énoncer qu'on pourra liquéfier et solidifier tous les gaz en les refroidissant ou en les comprimant à un degré convenable, et qu'on pourra liquéfier et gazéifier tous les solides si on parvient à les chauffer suffisamment sans les *décomposer*.

Le mot de cohésion dont nous venons de faire usage plusieurs fois peint très-bien dans la langue française la différence qui existe entre les solides, les liquides et les gaz.

On a attribué la différence de cohésion des corps à une force spéciale, que l'on a nommée la *cohésion*. M. H. Deville a émis dans ces temps derniers sur cette force une opinion analogue à celle que nous avons fait connaître précédemment sur l'affinité, opinion qui conclut à rejeter aussi l'existence de cette force.

« La formation d'un corps solide, dit-il, est due d'abord à

une orientation particulière des molécules, dont le mouvement spécial consomme à ce moment, sans doute, une certaine quantité de chaleur; elle est due ensuite à la contraction du corps tout entier sur lui-même et au rapprochement des molécules. Si vous détruisez cette contraction par la chaleur, et si vous rendez en outre à la matière la chaleur qu'elle a dépensée pour orienter ses molécules, vous lui enlevez sa cohésion, vous la fondez. Et, d'après la belle remarque de M. Person, le travail mécanique nécessaire pour rompre la continuité des corps solides, pour vaincre leur ténacité, est à peu près équivalent à la quantité de chaleur nécessaire pour les fondre. La chaleur joue donc ici le seul rôle comme pour l'affinité.

« Les gaz diffèrent des liquides par la nature et l'énergie du mouvement dont leurs molécules sont animées. Les liquides diffèrent des solides de la même manière.... Il n'y a donc aucune nécessité d'admettre une force nouvelle, la cohésion. Pour elle comme pour l'affinité, quand elle disparaît, on n'observe aucun effet spécial qui lui soit nécessairement imputable. Et, comme aucune force ne se détruit dans la nature, on peut dire que l'hypothèse de la cohésion est aux moins inutile et par suite doit être effacée de la science.... »

On peut donc appliquer à l'affinité et à la cohésion ce que M. Verdet disait du frottement :

« Pourrions-nous y voir autre chose qu'une pure fiction mathématique, utile peut-être comme représentation provisoire d'un mécanisme ignoré, mais inacceptable comme expression de la réalité pour tout esprit qui ne voudra pas rejeter les notions les plus certaines de la science ? »

33 *bis.* **Dissociation.** — Lorsque, à l'imitation de Grove, on fait tomber dans un vase plein d'eau des gouttes de platine fondu ou même que l'on dirige un courant électrique dans un fil de platine plongeant dans l'eau, de manière à porter ce métal à l'incandescence sans le fondre, on voit se former autour du métal de la vapeur d'eau mélangée à des gaz non condensables que l'on peut recueillir, et qui sont de l'hydrogène et de l'oxygène.

Au lieu de conclure de ce fait que l'eau se décompose à une température inférieure à celle de sa formation, car la chaleur à laquelle l'oxygène et l'hydrogène s'unissent est notablement supérieure à celle de fusion du platine, on attribua cette action décomposante à la présence du platine (106).

Ce n'est que beaucoup plus tard que M. H. Sainte-Claire-Deville émit cette idée aussi simple que logique, après avoir constaté que l'eau se décompose déjà vers 1000°, au point de fusion de l'argent.

Ses travaux sur ce point ne se bornèrent point à l'eau, ils furent le point de départ de recherches nombreuses, entreprises par lui et par ses élèves surtout, qui l'amenèrent à la découverte d'un phénomène général pour lequel il créa une dénomination spéciale, celle de *dissociation* que nous allons préciser.

Lorsque de l'eau ou un corps vaporisable est maintenu dans un espace clos, il produit une vapeur dont la tension, *constante pour chaque température*, croît avec la température : c'est le phénomène de l'*évaporation.*

Lorsqu'on échauffe l'eau (158), le palladium hydrogéné (143), les combinaisons de l'ammoniaque avec le chlorure d'argent (266), le carbonate de chaux, etc., dans un vase clos muni d'un manomètre, on observe que, pour une température donnée, il y a une décomposition partielle qui donne naissance à des gaz dont la tension atteint une certaine valeur maxima qu'elle ne peut pas dépasser. Si l'on élève davantage la température, cette tension s'accroît et atteint une nouvelle valeur constante à partir de laquelle le corps cessera de se décomposer. Laisse-t-on la température revenir au degré primitif, la tension décroît jusqu'à ce que le manomètre accuse la tension observée d'abord et s'y maintient stationnaire.

De même que, à une température donnée, on peut vaporiser en entier de l'eau ou un liquide en enlevant la vapeur qui se forme; de même il est possible de décomposer un corps en totalité à toutes les températures où il se dissocie en enlevant les gaz de la décomposition, au fur et à mesure de la formation.

De même, enfin, qu'en augmentant la pression d'une vapeur, elle se condense ; pareillement, en accroissant la pression qu'exercent sur un corps en décomposition les gaz qu'il dégage dans sa destruction on peut le reconstituer à la même température où il se serait décomposé si on avait enlevé les gaz au fur et à mesure de leur production.

Donc il n'y a pas plus une température de décomposition qu'il n'y a une température d'ébullition. Ces températures varient avec la pression et, en résumé, un même corps peut se former et se détruire à la même température.

Des manifestations calorifiques de même ordre accompagnent ces phénomènes ; la décomposition des corps formés directement nécessite une absorption de chaleur qui devient latente comme l'évaporation.

Il y a donc l'analogie la plus étroite entre le phénomène de la transformation partielle d'un liquide en vapeur appelé l'*évaporation,* et celui de la transformation partielle d'un composé dans ses éléments, c'est-à-dire entre deux phénomènes qu'on attribuait à deux forces distinctes, la cohésion et l'affinité.

Il était rationnel de donner un nom à ce dernier ; M. Deville a choisi celui de *dissociation.*

La dissociation est donc une action chimique qui correspond à une action physique, l'évaporation, et qui est à la décomposition totale ce que l'évaporation est à la vaporisation subite produite à l'ébullition.

La tension de dissociation sera la tension que produisent les éléments gazeux séparés. Cette tension, constante pour chaque température, croît avec elle et d'autant plus rapidement, paraît-il, que la température est plus élevée.

33 *ter.* **Dissolution.** Les liquides ont la propriété d'absorber dans leur intérieur les solides, les liquides et les gaz sans que les propriétés de ceux-ci soient modifiées, car il suffit d'évaporer le liquide pour retrouver le corps absorbé avec son poids, et toutes ses propriétés chimiques : Ex. l'eau salée, l'eau sucrée (77). Tel est le phénomène de la dissolution. Quand on examine avec soin les faits, on observe que les actions de dis-

solution et de combinaison sont liées entre elles d'une manière inséparable et qu'elles se confondent dans leurs termes extrêmes de telle sorte qu'on peut dire que la dissolution est *la limite* de la combinaison : ainsi, les alliages sont à la limite des combinaisons et des dissolutions. Dans beaucoup de cas nous ne pouvons pas dire si un acide, une base, un sel qu'on mélange à l'eau s'y combine ou s'y dissout. Si l'évaporation de la liqueur fournit la matière primitive, on ne peut pas en conclure absolument qu'il y ait dissolution, car l'eau se sépare de certains composés à la température ordinaire. Des solutions très-étendues de borate de soude et de carbonates alcalins présentent certains caractères chimiques différents de ceux des solutions très-concentrées des mêmes sels.

On ne peut donc établir de différences que dans les termes extrêmes qui se relient par des chaînons étroits. La combinaison directe s'accompagne généralement d'un dégagement de chaleur, et la dissolution d'un abaissement de température.

La combinaison s'opère entre les corps dissemblables, tandis que la dissolution a lieu entre les corps semblables. L'un et l'autre de ces phénomènes s'accompagnent d'un *changement d'état.* Seulement, dans le cas de la dissolution, c'est presque exclusivement un changement d'état *physique* que l'on observe, tandis que, dans le cas de la combinaison, le changement d'état est plus profond : il est d'ordre *chimique,* et l'ensemble des propriétés est modifié.

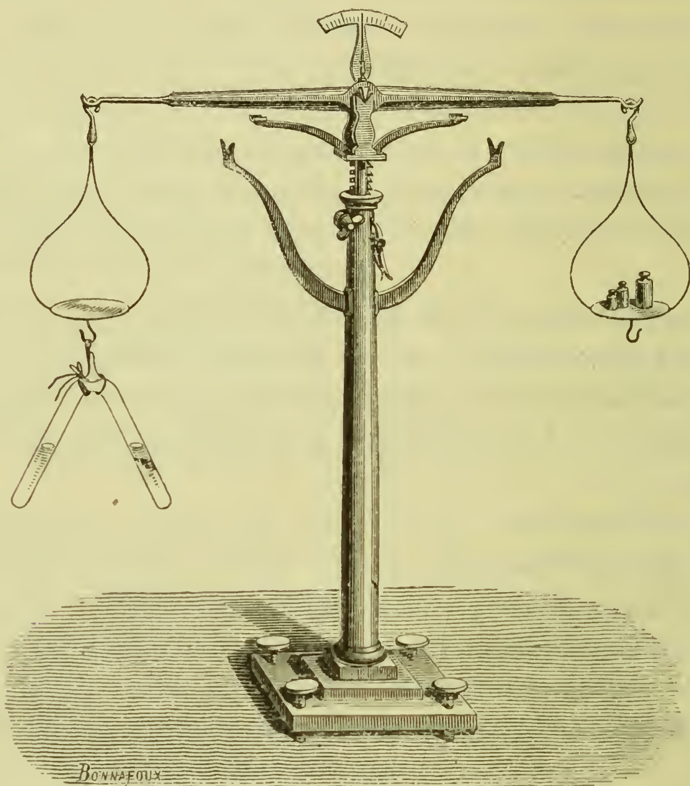
1° LOI DES POIDS.

34. **Le poids d'un composé est égal à la somme des poids de ses composants.** — Cette loi, sur laquelle nous avons cru devoir appeler l'attention dès le début de ces leçons, est due à Lavoisier. Elle est la cause des progrès immenses que la chimie a faits entre ses mains et entre celles des chimistes qui lui ont succédé (*fig.* 6).

Plaçons, dans l'une des branches d'un tube ayant la forme

d'un V renversé, une dissolution d'azotate de baryte, et dans l'autre une dissolution de sulfate de potasse ; ces deux sels, n'étant pas en contact, ne réagissent pas. Fermons le tube à la lampe et équilibrons-le avec des poids.

Inclinons le tube de façon à mélanger les liquides ; aussitôt le liquide se trouble par la formation du sulfate de baryte.



(Fig. 6.)

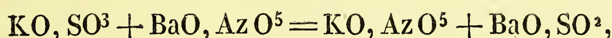
Fixons de nouveau le tube à la balance : son poids n'a pas subi la plus légère variation.

Il est cependant des circonstances où le poids semble augmenter. Du fer qui s'est rouillé, du cuivre qui s'est recouvert de vert de gris, pèsent plus que ne pesaient ces métaux dans l'origine.

Il en est d'autres dont le poids semble diminuer, s'annihiler même. Le charbon, le bois, brûlent dans un foyer, sans laisser d'autre résidu qu'un peu de cendre.

L'explication de ces faits a été donnée plus haut; elle est restée ignorée jusqu'à la fin du siècle dernier, c'est-à-dire jusqu'au moment où les travaux de divers chimistes, et surtout de Priestley, eurent montré l'existence des gaz, permis de les recueillir et de les distinguer les uns des autres.

Il résulte de cette invariabilité dans les poids que, quand nous écrivons :



$$KO, SO^3 + BaO, AzO^5 = KO, AzO^5 + BaO, SO^2,$$

nous entendons dire que la somme des poids des corps inscrits dans le second membre égale la somme des poids des corps qui sont dans le premier.

Nous poserons donc en principe absolu :

Rien ne se perd, rien ne se crée dans les réactions chimiques.

2° LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES.

35. **Quand les corps se combinent, c'est toujours suivant certaines proportions invariables.** — Cette loi a été découverte par Proust.

Si l'on place dans un eudiomètre 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène et qu'on y fasse passer une étincelle électrique, ces deux gaz disparaissent intégralement pour former de l'eau (*fig.* 7).

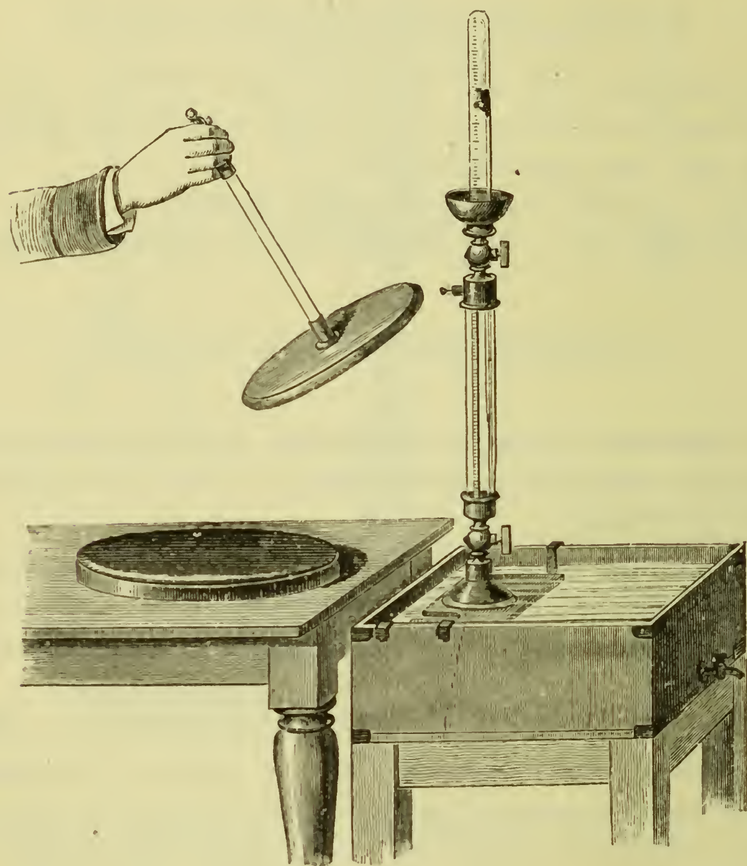
Si l'on y introduit 2 volumes d'hydrogène et 2 volumes d'oxygène, il reste rigoureusement 1 volume d'oxygène. Si l'on y mêle 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, on obtient encore 1 volume de résidu, mais il est formé d'hydrogène pur.

En conséquence, 2 volumes d'hydrogène exigent 1 volume d'oxygène pour former de l'eau; une bulle en excès de l'un ou de l'autre reste comme résidu.

L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque sont deux gaz qui se combinent directement. L'expérience montre qu'un volume de gaz chlorhydrique absorbe un volume égal au sien de gaz ammoniac, et que tous deux disparaissent en entier,

parce qu'il se forme un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque. Si l'on emploie un excès de l'un ou de l'autre, cet excès, quelque minime qu'il soit, reste sans se combiner.

Ce raisonnement s'applique évidemment aux poids de ces volumes. En admettant qu'un volume d'oxygène pèse 100, deux volumes d'hydrogène pèsent 12, 5 ; par conséquent, 100



(Fig. 7.

parties d'oxygène en poids s'unissent exactement à 12, 5 parties d'hydrogène en poids. Si l'on met 101 d'oxygène avec les 12,5 d'hydrogène, 1 partie d'oxygène reste libre; si l'on emploie 13,5 d'hydrogène, 1 partie d'hydrogène se retrouve intacte.

Pareillement 455,7 d'acide chlorhydrique exigent exacte-

ment 212,50 d'ammoniaque, pour former le chlorhydrate d'ammoniaque.

3° LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

36. **Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, les poids de l'un de ces corps qui s'unissent à un même poids de l'autre sont entre eux comme des nombres simples.** — Cette loi a été découverte en 1808 par Dalton.

Nous venons de voir que l'eau est formée de 12,50 d'hydrogène et de 100 d'oxygène. Ce corps n'est pas le seul oxyde d'hydrogène. On en connaît un deuxième : si l'on cherche la quantité d'oxygène qui est unie à 12,50 d'hydrogène dans ce nouveau composé, on trouve qu'elle est exactement de 200.

Le premier est le protoxyde d'hydrogène, le second est le bioxyde.

L'azote et l'oxygène se combinent en cinq proportions définies. Admettons, comme dans le cas précédent, que la combinaison la moins oxygénée contienne 100 d'oxygène en poids, nous trouverons que :

175	d'azote	s'unissent à	100	d'oxygène,	dans	le protoxyde,
175	—	—	2×100	—		le bioxyde,
175	—	—	3×100	—		l'acide azoteux,
175	d'azote	s'unissent à	4×100	d'oxygène	dans	l'acide hypoazotique,
175	—	—	5×100	—		l'acide azotique.

Donc les poids d'oxygène, qui s'unissent à un même poids d'azote, sont entre eux comme les nombres, 1, 2, 3, 4, 5. Ces rapports sont rigoureusement vrais et non approximatifs.

37. **La matière n'est pas divisible à l'infini.** — La loi des proportions multiples conduit à une conclusion importante : la matière n'est pas divisible à l'infini.

Soient deux corps A et B susceptibles de former plusieurs combinaisons. Supposons le problème résolu, c'est-à-dire que la matière n'est pas divisible à l'infini, et appelons *a*, *b*, les particules les plus petites dans lesquelles les corps A et B

soient suseptibles de se réduire, c'est-à-dire leurs *atomes* (*insécables*). Admettons que la première combinaison contienne un atome de A et un atome de B et que le poids du corps A reste invariable :

Cette combinaison sera représentée par			$a + b$,
une deuxième	—	—	$a + mb$,
une troisième	—	—	$a + nb$,
une quatrième	—	—	$a + pb$,

m, n, p seront nécessairement des nombres entiers, car s'ils étaient représentés par des fractions, b serait divisible. Or nous sommes partis de cette supposition qu'il ne l'était pas; donc les autres combinaisons de A et B contiendront des quantités de B qui seront des multiples par des nombres entiers de la quantité de B qui est contenue dans la première. Ce qui revient à dire qu'en admettant que la matière n'est pas divisible à l'infini et que chaque corps est formé d'atomes, on est conduit à la loi des proportions multiples, qui est vérifiée par l'expérience. Supposons, au contraire, que la matière soit divisible à l'infini, et que la première combinaison de deux corps A et B renferme a du premier et b du second ; les autres contiendront le poids a du corps A uni à des quantités quelconques de B qui ne seront pas nécessairement des multiples de b par un nombre simple, et nous serons conduits à cette conclusion que a s'unira à des poids b, c, d qui n'auront entre eux aucun rapport simple. Or ce fait est démenti par l'analyse des milliers de combinaisons qu'on connaît aujourd'hui.

Il est d'ailleurs difficile de s'expliquer la compressibilité des corps si on ne les considère pas comme formés de parcelles tenues à distance les unes des autres, et même à des distances considérables eu égard à leurs dimensions (39).

4° LOI DES NOMBRES PROPORTIONNELS.

38. **Non-seulement les corps s'unissent en proportions définies et multiples, mais encore les poids de deux corps qui**

s'unissent à une même quantité d'un troisième représentent exactement, ou multipliés par des nombres simples, les poids proportionnellement auxquels ces deux corps s'unissent entre eux et aux autres corps.

Prenons pour exemple l'ensemble des combinaisons formées par l'oxygène et le chlore, et choisissons 1 d'hydrogène pour terme de comparaison.

1° 1 d'hydrogène en poids se combine à 35,5 de chlore pour former l'acide chlorhydrique,

il n'existe que cette combinaison entre le chlore et l'hydrogène.

1 d'hydrogène en poids s'unit à 8 d'oxygène pour former l'eau.
1 d'hydrogène s'unit à 2×8 ou 16 d'oxygène pour former le bioxyde d'hydrogène.

Donc les poids de chlore et d'oxygène qui s'unissent à un même poids d'hydrogène 1 sont entre eux comme :

35, 5 et 8,

ou comme

$35{,}5$ et 2×8.

2° Le chlore s'unit à l'oxygène pour former cinq composés définis. Si l'on rapporte leur composition à 35,5 de chlore, on trouve que :

35,5	de chlore	sont combinés à	8 d'oxygène	dans le	premier,
35,5	—	—	3×8	—	second,
35,5	—	—	4×8	—	troisième,
35,5	de chlore	sont combinés à	5×8 d'oxygène	dans le	quatrième,
35,5	—	—	7×8	—	cinquième.

Ainsi, les poids de chlore et d'oxygène qui s'unissent entre eux sont encore dans le rapport de 35,5 à 8 ou à l'un des multiples de 8 par les nombres très-simples, 3, 4, 5, 7.

3° Le chlore fournit deux chlorures de phosphore,

Le premier	renferme pour	31 de phosphore	$3 \times 35{,}5$	de chlore,
Le second	—	31	—	$5 \times 35{,}5$

L'oxygène fournit avec le phosphore trois combinaisons,

La première est formée de	31	de phosphore et de	8	d'oxygène.
La seconde	—	31	—	3×8	—
La troisième	—	31	—	5×8	—

Par conséquent, la quantité de phosphore qui s'unit à

$$\left.\begin{matrix} 3 \times 35,5 \\ 5 \times 35,5 \end{matrix}\right\} \text{de chlore}$$

se combine également à

$$\left.\begin{matrix} 8 \\ 3 \times 8 \\ 5 \times 8 \end{matrix}\right\} \text{d'oxygène.}$$

Les combinaisons de tous les autres corps avec le chlore et avec l'oxygène offriraient des résultats analogues, de sorte que les quantités d'oxygène et de chlore qui se combinent entre elles, ou qui s'unissent à des mêmes poids de tous les corps, sont entre elles comme 8 et 35,5, ou comme leurs multiples par les nombres les plus simples.

Dès lors en disant que 8 d'oxygène et 35,5 de chlore, ou leurs multiples par des nombres très-simples, sont les *nombres proportionnels* de l'oxygène et du chlore, on ne fait qu'exprimer le résultat de l'expérience.

L'examen des combinaisons de tous les corps conduirait à des résultats analogues : en conséquence, la loi des nombres proportionnels présente une certitude comparable à celle qu'offrent les lois les plus rigoureuses de la nature, celles auxquelles obéissent les phénomènes astronomiques, par exemple.

39. **Théorie atomique.** — L'auteur de la théorie atomique est Dalton. Puisque, dit-il, les corps se combinent entre eux suivant des proportions invariables, les nombres qui expriment les proportions suivant lesquelles les corps se combinent doivent représenter les poids relatifs de leurs atomes. Si l'hydrogène, l'oxygène, le chlore se combinent entre eux et aux autres corps suivant les poids

1 — 8 — 35,5,

c'est parce que les poids des atomes de ces trois corps sont entre eux comme

1 — 8 — 35,5.

Nous donnerons à la fin de ce volume la théorie atomique. Contentons-nous de définir ici la différence que l'on établit d'ordinaire entre les mots *atomes* et *molécules*.

L'atome est, comme son nom l'indique, une masse qu'aucun moyen physique ou chimique n'a la puissance de diviser.

Lorsque deux corps se combinent, leurs atomes se portent les uns sur les autres. Il se forme de petites masses invisibles aussi, constituées par l'union des atomes de ces corps : c'est ce que l'on nomme *molécules*. Les molécules sont sécables par les agents chimiques, car lorsque le corps se décompose en ses éléments, les atomes *hétérogènes* qui s'étaient unis pour former le composé se séparent.

On n'admet pas qu'au moment où la combinaison se détruit les atomes séparés restent libres dans le corps simple. On suppose qu'ils s'unissent entre eux pour former aussi des *molécules*.

Tous les corps seraient donc formés par de petites masses, sécables par les agents chimiques, appelées *molécules*.

Les molécules seraient formées de particules insécables, nommées *atomes*. Les molécules des corps composés résulteraient de l'union d'atomes hétérogènes, tandis que les molécules des corps simples contiendraient des atomes homogènes. Les combinaisons s'opéreraient dans les molécules entre les atomes.

40. **Unités adoptées pour représenter les nombres proportionnels.** — Comme l'expérience ne fournit que des rapports, il a fallu choisir une unité conventionnelle.

Cette unité a été d'abord 100 d'oxygène, que certains chimistes admettent encore. Elle présente un inconvénient : les nombres proportionnels des métaux, tels que l'argent, le plomb, le mercure, sont si élevés, que cela complique ou du moins allonge les calculs qu'on fait journellement, au moyen de ces nombres, dans les laboratoires et les fabriques.

On y a remédié, dans ces derniers temps, en prenant l'hydrogène pour unité. Dans ce système, les nombres proportionnels sont douze fois et demie moins forts que dans le précédent, parce que 12,50 est le nombre proportionnel de l'hydrogène par rapport à 100 d'oxgène, mais il ne faut pas oublier que si les nombres sont changés, le rapport entre ces nombres subsiste identiquement le même. Ainsi pour l'oxygène et l'hydrogène le rapport de $\frac{100}{12,5}$ est égal au rapport de $\frac{8}{1}$. L'exactitude n'en est pas diminuée, car les moyens analytiques dont on dispose ne permettent pas de répondre de la troisième décimale. Heureux, quand on peut garantir la seconde!

Pour passer d'un nombre proportionnel rapporté à 100 d'oxygène, à ce nombre proportionnel rapporté à 1 d'hydrogène, il faut le diviser par l'équivalent de l'hydrogène rapporté à 100 d'oxygène, c'est-à-dire par 12,5.

Inversement, pour passer des nombres rapportés à 1 d'hydrogène aux nombres rapportés à 100 d'oxygène, il faut les multiplier par 12,5.

Les nombres proportionnels des métalloïdes rapportés à 1 d'hydrogène sont :

H =	1,00	I =	127,00
O =	8,00	Az =	14,00
S =	16,00	Ph =	31,00
Se =	39,75	As =	75,00
Te =	64,50	Sb =	122,00
Fl =	19,00	C =	6,00
Cl =	35,50	Bo =	10,89
Br =	80,00	Si =	14,00,

leurs multiples ou encore leurs sous-multiples par les nombres entiers les plus simples.

Les nombres précédents s'appellent aussi les équivalents de ces corps. On confond souvent les mots : *nombre proportionnel* et *équivalent*. Nous allons montrer que l'équivalent est un des nombres proportionnels, et que, pour certains corps, les chimistes sont encore partagés d'opinion sur leur équivalent.

3° LOI DES ÉQUIVALENTS[1].

MÉTALLOÏDES.

41. Comparons l'oxygène et le soufre.

Chacun d'eux se combine à l'hydrogène en deux proportions :

1 d'H. s'unit à 8 d'O. pour former le protoxyde HO,
1 — 2 × 8 — bioxyde HO^2.

1 d'H. s'unit à 16 de S. pour former le protosulfure HS,
1 — 2 × 16 — bisulfure S^2.

Il existe une très-grande analogie, au point de vue chimique entre l'oxygène et le soufre libre, entre l'eau et l'acide sulfhydrique, entre le bioxyde et le bisulfure d'hydrogène, et généralement entre tous les composés oxygénés et sulfurés. Plusieurs d'entre eux sont isomorphes.

Comme il faut employer 16 de soufre pour faire avec 1 d'hydrogène, avec 23 de sodium, avec 39 de potassium, avec 32,75 de zinc, avec 108 d'argent, avec 100 de mercure, etc., des sulfures analogues aux oxydes que les mêmes poids de ces corps donnent avec 8 d'oxygène, on est en droit de conclure que 16 de soufre sont *équivalents* à 8 d'oxygène, et de dire que 8 d'oxygène et 16 de soufre sont *les équivalents* de ces corps.

Le raisonnement précédent s'applique d'une façon aussi exacte : à 39,75 de sélénium, comparés à 8 d'oxygène, et à 16 de soufre; à 64,50 de tellure, comparés à 8 d'oxygène, à 16 de soufre et à 39,75 de sélénium, parce que les sul-

[1] On s'étonnera peut-être que nous ayons placé, dès le début, cette discussion sur les équivalents. Nous rappellerons que les élèves de mathématiques spéciales ont étudié pendant plusieurs années les métalloïdes et les métaux, et qu'ils possèdent même des notions de chimie organique. Comme dans ces leçons la composition et l'équivalent de chaque corps sont l'objet d'une étude spéciale, il faut que l'élève sache ce qu'il doit entendre par l'équivalent d'un acide, d'une base, d'un corps simple. Si quelques points lui paraissent obscurs il relira cette leçon avec plus de fruit à la fin du cours.

fures, les séléniures et les tellurures sont des composés analogues : aussi tous les chimistes sont-ils d'accord pour admettre que

8,00 d'oxygène,
16,00 de soufre,
39,75 de sélénium,
64,50 de tellure,

sont les équivalents réciproques de ces corps.

42. Les chimistes sont tout aussi unanimes à reconnaître que les poids 35,5 de chlore, 80 de brome, 127 d'iode sont équivalents entre eux, parce que 80 de brome, 127 d'iode se déplacent et remplacent 35,5 de chlore pour former des combinaisons douées des mêmes propriétés.

En effet, les chlorures, les bromures, les iodures, d'une part; les chlorates, les bromates, les iodates, d'autre part, sont isomorphes. L'analogie entre les composés chlorés, bromés et iodés de la chimie organique est si étroite, que souvent on se dispense d'étudier le bromure et l'iodure, quand on a isolé le chlorure, et qu'on peut même prédire leur point d'ébullition et l'ensemble de leurs propriétés.

Il résulte de l'examen de ces deux séries de substances : que *les équivalents de ces corps sont les quantités respectives de chacun d'eux, qui se remplacent pour former des combinaisons analogues.*

On entend par corps analogues ceux qui présentent entre eux des relations manifestes; plus il existe de relations, et plus l'analogie est étroite. Une des relations principales est l'isomorphisme; d'autres relations sont la formation de composés parallèles, l'identité dans le mode de préparation, la similitude des réactions, etc.

43. Une seconde question se présente naturellement à l'esprit :

Les poids

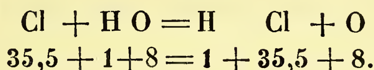
8,00 O — 16,00 S — 39,75 Se — 64,50 Te,

équivalents entre eux, sont-ils équivalents aux poids

35,5 Cl — 80,0 Br — 127,0 I,

qui sont également équivalents les uns par rapport aux autres?

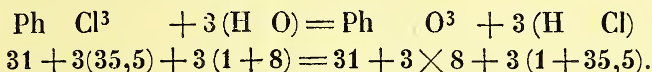
Si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau, l'oxygène en est chassé par le chlore, et 35,5 de chlore prennent la place de 8 d'oxygène vis-à-vis de 1 d'hydrogène. C'est ce qu'on exprime par l'égalité :



$$\begin{array}{c} \mathrm{Cl} + \mathrm{H\,O} = \mathrm{H\quad Cl} + \mathrm{O} \\ 35{,}5 + 1 + 8 = 1 + 35{,}5 + 8. \end{array}$$

De même, si l'on traite le chlorure de phosphore par l'eau, elle est décomposée, et $3 \times 35{,}5$ de chlore prennent la place de 3×8 d'oxygène vis-à-vis de 3×1 d'hydrogène, tandis que 3×8 d'oxygène prennent vis-à-vis de 31 de phosphore la place qu'occupaient $3 \times 35{,}5$ de chlore.

Ceci s'exprime par l'égalité :



$$\begin{array}{c} \mathrm{Ph\quad Cl^3} + 3(\mathrm{H\quad O}) = \mathrm{Ph\quad O^3} + 3(\mathrm{H\quad Cl}) \\ 31 + 3(35{,}5) + 3\,(1 + 8) = 31 + 3 \times 8 + 3\,(1 + 35{,}5). \end{array}$$

Il y a donc une certaine équivalence, mais elle n'est pas complète; car si le chlore et l'oxygène ont la propriété de se substituer l'un à l'autre, vis-à-vis de l'hydrogène et du phosphore, il n'en est pas moins vrai que l'eau et l'acide chlorhydrique d'une part, que l'acide phosphoreux et le chlorure de phosphore d'autre part, ne sont pas des composés doués des mêmes propriétés chimiques.

Cependant, comme ces corps se remplacent les uns les autres, on admet que :

8,00	O
16,00	S
39,75	Se
64,50	Te
35,50	Cl
80,00	Br
127,00	I

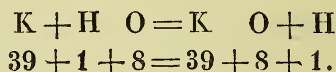
sont équivalents entre eux.

MÉTAUX.

44. La même idée de substitution appliquée aux compo-

sés de l'hydrogène et des métaux conduit à la détermination d'un certain poids de ces corps qu'on appelle leur équivalent.

Si l'on jette un fragment de potassium, de sodium, de lithium dans l'eau, elle est immédiatement décomposée; l'hydrogène est chassé, et le métal alcalin prend sa place vis-à-vis de l'oxygène :



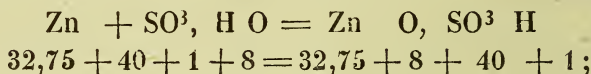
$$K + H\ O = K\ O + H$$
$$39 + 1 + 8 = 39 + 8 + 1.$$

Comme l'expérience montre que 39 de potassium, 23 de sodium, 7 de lithium déplacent 1 d'hydrogène de sa combinaison avec 8 d'oxygène, on dit que :

39	K
23	Na
7	Li

sont équivalents entre eux et avec 1 d'hydrogène.

Le zinc décompose l'eau en présence des acides, l'acide sulfurique, par exemple. L'hydrogène est chassé, et le zinc prend sa place vis-à-vis de l'oxygène; on a :

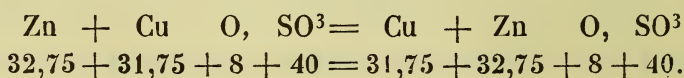


$$Zn + SO^3,\ H\ O = Zn\ O,\ SO^3\ H$$
$$32{,}75 + 40 + 1 + 8 = 32{,}75 + 8 + 40 + 1\ ;$$

32,75 de zinc, se substituant à 1 d'hydrogène vis-à-vis de 8 d'oxygène, sont équivalents à 1 d'hydrogène, et par suite à 39 de potassium, à 23 de sodium, à 7 de lithium.

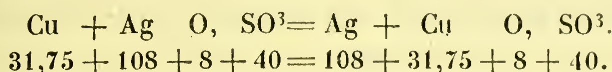
Les métaux ont la propriété de se précipiter les uns les autres de leurs solutions salines. Ces déplacements ont lieu suivant des rapports invariables, et peuvent servir dès lors à fixer les équivalents.

Une lame de zinc, placée dans la solution d'un sel de cuivre, précipite ce dernier. Comme l'équivalent du zinc 32, 75 déplace 31,75 de cuivre et s'empare exactement de 8 d'oxygène, on dit que 31,75 de cuivre est l'équivalent de ce métal :



$$Zn + Cu\ O,\ SO^3 = Cu + Zn\ O,\ SO^3$$
$$32{,}75 + 31{,}75 + 8 + 40 = 31{,}75 + 32{,}75 + 8 + 40.$$

Le cuivre, à son tour, précipite l'argent de ses dissolutions et prend sa place vis-à-vis de l'oxygène ; 108 est l'équivalent de l'argent, parce que c'est la quantité de ce métal qui se substitue à 31,75 de cuivre vis-à-vis de 8 d'oxygène :



$$\mathrm{Cu} + \mathrm{Ag}\ \ \mathrm{O},\ \mathrm{SO^3} = \mathrm{Ag} + \mathrm{Cu}\ \ \mathrm{O},\ \mathrm{SO^3}.$$
$$31{,}75 + 108 + 8 + 40 = 108 + 31{,}75 + 8 + 40.$$

45. **Loi de Richter.** — Les poids d'oxydes formés par l'union de

8,00	d'O avec
1,00	H
39,00	K
23,00	Na
7,00	Li
32,75	Zn
31,75	Cu
108,00	Ag

s'unissent tous à

40,00	d'acide	sulfurique,
54,00	—	azotique,
75,50	—	chlorique,
22,00	—	carbonique, etc.,

pour former des sulfates, des azotates, des chlorates, des carbonates correspondants. Par conséquent, dans toutes les classes de sels, il y a un rapport constant entre le poids de l'acide et celui de l'oxygène contenu dans la base.

Ces phénomènes, du plus haut intérêt, ont été découverts par J.-B. Richter, chimiste de Berlin, à la fin du siècle dernier, et leur ensemble constitue ce qu'on appelle *loi de Richter.*

46. Ces substitutions n'ont pas lieu seulement vis-à-vis de 8 d'oxygène, car l'expérience montre que les poids,

1,00	H
39,00	K
23,00	Na
7,00	Li
28,00	Fe

32,75	Zn
31,75	Cu
108,00	Ag

qui se déplacent et se remplacent vis-à-vis de 8 d'oxygène, se substituent également les uns aux autres, par rapport à

16,00	S
39,75	Se
64,50	Te
35,50	Cl
80,00	Br
127,00	I.

En résumé, les poids des métaux (l'hydrogène se comporte chimiquement parlant, comme un métal) qui sont équivalents vis-à-vis de 8 d'O sont équivalents vis-à-vis des poids de métalloïdes qui représentent leurs équivalents, et réciproquement.

La remarque que nous avons faite au sujet de l'équivalent des métalloïdes s'applique à l'équivalent des métaux.

Les poids 39 de potassium, 23 de sodium, 7 de lithium représentent d'une façon rigoureuse les équivalents de ces métaux, parce que ces poids, en s'unissant à 8 d'oxygène, 16 de soufre, etc., forment des composés analogues. Il en est de même pour 28 de fer, comparés à 32,75 de zinc ; mais si l'on compare entre eux les équivalents du potassium et du zinc, l'équivalence est comparable à celle de l'oxygène et du chlore : on peut dire simplement que 39 K se substituent à 32,75 Zn.

47. Ces remplacements des corps les uns par les autres, réalisables quand les fonctions chimiques des corps sont les mêmes, cessent de s'effectuer quand leurs fonctions sont différentes. Ainsi les métalloïdes ne se substituent généralement pas aux métaux, et certains métalloïdes, le carbone, l'azote, ne prennent pas la place de l'oxygène et du chlore.

L'idée d'équivalents implique donc l'idée de fonctions semblables : par conséquent, l'équivalence n'existe pas entre les substances de fonctions différentes, et il ne peut y avoir que des séries *partielles* d'équivalents, comprenant les corps dont le rôle chimique est le même.

On relie ces diverses séries les unes aux autres (9) à l'aide de la *neutralité*, ou, à son défaut, à l'aide de certaines consipérations chimiques ou physiques, comme nous allons le montrer.

L'oxygène et l'hydrogène ont les fonctions les plus opposées : le premier est le type des métalloïdes, le second est le type des métaux ; ils ne se substituent pas ordinairement l'un à l'autre, ils se combinent. Quand 1 d'hydrogène (point de départ des équivalents) et 8 d'oxygène s'unissent, leurs activités opposées sont *neutralisées*, car il se forme de *l'eau*, le type des corps *neutres*. Il faut donc 8 d'oxygène pour détruire l'activité de 1 d'hydrogène ; c'est ce qui permet de dire que 8 est l'équivalent de l'oxygène.

Comme l'oxygène donne avec les divers corps soit des bases, soit des acides, et que les bases *neutralisent* les acides, on se sert de sels *neutres* pour fixer l'équivalent des acides, des bases et des corps simples.

48. **Loi de Wenzel.** — Les premières recherches sur les équivalents sont dues à Wenzel, chimiste allemand, qui les réunit dans un mémoire intitulé *Théorie des affinités*, publié à Dresde en 1777.

Il étudia un phénomène qui avait déjà frappé les chimistes, à savoir : que deux sels neutres conservent leur neutralité quand ils se décomposent mutuellement, et il prouva, par des analyses d'une grande exactitude, que ce fait provint de ce que les rapports entre les quantités d'acides qui saturent une quantité déterminée d'une même base sont les mêmes pour toutes les bases.

Si l'on mêle deux dissolutions neutres de sulfate de potasse et d'azotate de baryte, il se forme une double décomposition qu'exprime l'égalité suivante :



$$BaO, AzO^5 + KO, SO^3 = BaO, SO^3 + KO, AzO^5.$$

Puisque la liqueur conserve sa neutralité, il faut bien admettre que les poids de baryte et de potasse qui neutralisent la même quantité d'acide nitrique neutralisent aussi une même quantité d'acide sulfurique.

En mettant des nombres, on voit que 47 de potasse, qui saturaient 40 d'acide sulfurique, saturent 54 d'acide azotique, qui étaient saturés par 76 de baryte, et que ces 76 de baryte sont eux-mêmes *nécessaires* et *suffisants* pour saturer 40 d'acide sulfurique.

D'autre part, 47 de potasse et 76 de baryte neutralisent les mêmes quantités, 75,5 d'acide chlorique, 91,5 d'acide perchlorique, 71 d'acide métaphosphorique.

Pareillement,

31 de soude,
28 de chaux,
116 d'oxyde d'argent,

qui neutralisent 40 d'acide sulfurique, neutralisent aussi

54,0 d'acide azotique,
75,5 — chlorique,
91,5 — perchlorique,
71,0 — métaphosphorique.

Dès lors

40,0 d'acide sulfurique,
54,0 — azotique,
75,5 — chlorique,
91,5 d'acide perchlorique,
71,0 — métaphosphorique

s'équivalent vis-à-vis de

47 de potasse,
31 de soude,
76 de baryte,
28 de chaux,
116 d'oxyde d'argent,

et réciproquement.

C'est pourquoi l'on dit que ces poids d'acide, que ces poids de base, sont leurs *équivalents*.

Si tous les acides avaient la propriété de donner des sels neutres avec une base quelconque, rien ne serait plus facile que la détermination de l'équivalent d'un acide ou d'une base; mais il n'y a que les acides forts qui soient susceptibles

de donner des sels neutres, et il faut en outre que cet acide soit mis en rapport avec une base énergique. Par suite, la règle de Wenzel est limitée à un fort petit nombre de cas.

Berzélius l'a étendue à tous les sels.

49. **Loi de Berzélius.** — Richter avait déduit de ses expériences (45) : qu'il existe dans toute classe de sels un rapport constant entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène contenu dans la base.

Exemple : dans les sulfates, 40 d'acide sulfurique saturent

47 de potasse	contenant	39 K + 8 O
31 de soude	—	23 Na + 8 O
116 d'oxyde d'argent	—	108 Ag + 8 O.

Or ces 40 d'acide sulfurique contiennent 16 de soufre et 3×8 d'oxygène : donc il y a dans les sulfates neutres trois fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base.

Berzélius analysa les sulfates insolubles, ou ceux qui, en raison de la faible basicité de leur oxyde, ne neutralisent qu'imparfaitement l'acide sulfurique, et il donna le nom de sulfates neutres à tous les sulfates dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1, quelle que fût d'ailleurs leur action sur le tournesol.

Il fit de même pour toutes les classes de sels, et comme 47 de potasse, 31 de soude, etc., forment des sels neutres avec

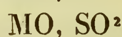
54,0	d'acide azotique	contenant	14,0 d'azote	et 5×8 oxygène,
75,5	— chlorique	—	35,5 de chlore	et 5×8 —
91,5	— perchlorique	—	35,5 de chlore	et 7×8 —

il donna le nom d'azotates et de chlorates neutres à ceux de ces sels dans lesquels il existe 5 fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base, et celui de perchlorates neutres à ceux dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 7 : 1.

50. C'est ce rapport constant pour chaque classe de sels qui sert au chimiste à fixer le sel neutre. Il est donc entendu que quand on n'ajoutera pas après les mots : *sels neutres*, les

mots : *aux réactifs colorés*, on entend parler de la neutralité chimique.

51. Si l'acide est faible, comme l'acide carbonique ou l'acide sulfureux, il ne forme pas de sels neutres avec les alcalis. Comme d'ailleurs les carbonates et les sulfites, fournis par les bases faibles, sont insolubles, on n'a aucun sel qui puisse servir de point de départ pour la détermination de la formule générale des carbonates ou des sulfites neutres. Dans ces cas, on a l'habitude de prendre pour sels neutres ceux dont le type est le plus commun. Ainsi, l'on admet que les carbonates et les sulfites neutres ont pour formule générale :


$$MO, CO^2$$

$$MO, SO^2$$

parce que cette composition est celle du plus grand nombre des carbonates et des sulfites (1).

52. Le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de :

5 : 1	dans les azotates neutres
3 : 1	dans les azotites neutres
3 : 1	dans les sulfates neutres
2 : 1	dans les sulfites neutres
5 : 1	dans les chlorates neutres
7 : 1	dans les perchlorates neutres
2 : 1	dans les carbonates neutres
5 : 1	dans les métaphosphates neutres
5 : 2	dans les pyrophosphates neutres
5 : 3	dans les phosphates ordinaires neutres.

53. **Équivalent de l'oxygène.** — 8 est l'équivalent de l'oxygène, parce que c'est la quantité qui se substitue à 35,5 de chlore, poids de chlore qui se substitue à 1 d'hydrogène,

Ou, parce que c'est la quantité d'oxygène qui s'unit à 1 d'hydrogène pour en neutraliser l'activité, et faire le corps neutre par excellence, qui est l'eau.

(1) Nous reviendrons sur ce sujet lorsque nous traiterons des sels et nous verrons (719) qu'un sel diffère essentiellement de l'acide qui l'a engendré par la substitution totale ou partielle d'un métal à l'hydrogène, et que le sel est neutre lorsque cette substitution est complète.

54. **Équivalent des bases.** — 1° *Protoxydes, sous-oxydes.* L'équivalent de ces corps est la quantité qui contient 8 d'oxygène.

Exemples :

47 de potasse KO, renfermant $39 K + 8 O$, est son équivalent.

Il en est de même pour

31 de soude $Na O = 23 Na + 8 O$
76 de baryte $Ba O = 68 Ba + 8 O$
108 de protoxyde de mercure $Hg O = 100 Hg + 8 O$
208 de sous-oxyde de mercure $Hg^2 O = 200 Hg + 8 O$.

2° *Sesquioxydes.* Dans l'origine, on suivait la règle que nous venons d'énoncer. L'équivalent d'un sesquioxyde était la quantité de cette base qui contient 8 d'oxygène.

Ainsi l'équivalent de l'alumine était 17,18, formé de :

$$\left.\begin{array}{r} Al\frac{2}{3} = 9,18 \\ \text{et } O = 8,00 \end{array}\right\} 17,18.$$

Dans ce cas, la formule de cette base est $Al\,\frac{2}{3}\,O$, et la formule de ses sels, du sulfate d'alumine, par exemple, est $Al\,\frac{2}{3}\,O, SO^3$.

Pour éviter les fractions, on est convenu de tripler cette formule, ce qui a conduit à tripler l'équivalent :

$$\begin{array}{rcl} Al^2 = 2 \times 13,75 & = & 27,50, \\ O^3 = 3 \times 8,00 & = & 24,00, \\ \hline Al^2O^3 = & & 51,50. \end{array}$$

Tels sont la formule et l'équivalent de cette base.

Il est bien entendu qu'on donne alors au sulfate d'alumine neutre la formule $Al^2O^3, 3 S O^3$. Le rapport n'est pas changé, il est vrai; néanmoins, l'équivalent de la base $Al^2 O^3$ et de tous les sesquioxydes n'est pas ramené à la même unité que l'équivalent des protoxydes et des sous-oxydes.

55. **Équivalent des acides.** — L'équivalent d'un acide est la quantité qui sature 47 de potasse, 31 de soude, c'est-à-dire la quantité qui sature l'équivalent d'un protoxyde.

L'étude des acides sulfureux, sulfurique, et surtout phospho-

rique montrera qu'il fautdistinguer des acides monobasiques, et des acides polybasiques.

Le règle que nous venons d'énoncer s'applique aux acides monobasiques (acides azotique, chlorique, perchlorique, etc.).

On s'en départit, en général, pour les acides polybasiques, mais cette déviation n'est pas encore admise, dans l'enseignement, pour tous les acides polybasiques, pour les acides sulfureux, sulfurique, carbonique. Voici quelle est la règle :

Si l'acide est bibasique, son équivalent est la quantité qui sature 2×47 de potasse.

Ex. *l'acide pyrophosphorique :* sa formule devrait être $Ph\, \frac{1}{2}\, O\, \frac{5}{2}$, parce que 47 de potasse sont saturés par une quantité de cet acide contenant un demi-équivalent de phosphore et $\frac{5}{2}$ équivalents d'oxygène. On lui donne pour formule $Ph\, O^5$ et son équivalent est égal à $(31+40)$ ou à 71.

Si l'acide est tribasique, son équivalent est la quantité qui sature 3×47 de potasse.

Ex. *l'acide phosphorique ordinaire :* $Ph\, O^5\, 3H\, O$.

56. **Équivalent des sels.** — L'équivalent d'un sel est la somme des équivalents de l'acide et de la base de ce sel.

57. **Équivalent des métaux.** — L'équivalent d'un métal est la quantité de ce métal qui remplace 39 de potassium, 23 de sodium, 20 de calcium, 32,75 de zinc, vis-à-vis de 8 d'oxygène, pour former une base comparable à la potasse KO, à l'oxyde de zinc ZnO, etc.

Toute la difficulté consiste à déterminer quel est, parmi les divers oxydes d'un métal, celui qu'il convient de considérer comme ayant pour formule $M\, O$.

On est souvent aidé dans cette détermination par l'isomorphisme du corps considéré avec un autre dont la formule est connue, et par la *loi de Dulong et Petit* sur les chaleurs spécifiques.

58. 1° **Isomorphisme.** — *Équivalent du fer.* Ce métal fournit deux oxydes basiques :

Le premier renferme 28,00 de fer pour 8 d'oxygène,
Le second renferme 18,66 de fer pour 8 d'oxygène.

L'équivalent du fer sera 28, parce que les sels formés par la première base, étant isomorphes avec les sels de chaux Ca O, d'oxyde de zinc Zn O, doivent posséder une formule analogue, Fe O.

La formule du second oxyde sera Fe $\frac{2}{3}$ O parce que 18,66 $= \frac{2}{3}$ de 28. Pour éviter les fractions, on multiplie cette formule par 3; elle devient alors $Fe^2 O^3$. On ne doit pas oublier ce que nous venons de dire au sujet de l'alumine : il n'y a pas deux équivalents de fer dans cet oxyde et un seul dans le premier; l'équivalent vrai du sesquioxyde est 18,66 + 8 ou 26,66, parce que c'est la quantité de cet oxyde qui remplace 47 de potasse, 31 de soude vis-à-vis de 54 d'acide azotique, 40 d'acide sulfurique, etc.

59. 2° **Loi des chaleurs spécifiques.** — *Équivalent du mercure.* Ce métal fournit deux oxydes basiques :

L'un renferme 100 de mercure et 8 d'oxygène,
L'autre renferme 200 de mercure et 8 d'oxygène.

Ces deux oxydes forment des sels. Leurs sels ne sont isomorphes avec aucun sel des autres métaux; on n'a donc pas de raison pour donner la formule Hg O à l'un plutôt qu'à l'autre.

On peut alors consulter la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques.

On nomme *chaleur spécifique*, ou *capacité calorifique* d'un corps, la quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids de ce corps pour élever sa température d'un degré. On adopte pour unité la quantité de chaleur que l'unité de poids d'eau prend dans les mêmes circonstances.

Si l'on multiplie la chaleur spécifique du plomb, du zinc, du fer et de beaucoup d'autres métaux par leurs équivalents, déterminés par les considérations chimiques pures, on obtient un produit voisin de 3, 2.

En effet on a :

	Chaleur spécifique.		Équivalent.	Produit.
Plomb.......	0,0314	×	103,75 =	3,25
Zinc.........	0,0950	×	32,72	3,62
Fer..........	0,1138	×	28,00	3,18

Ce qui revient à dire qu'il faudrait la même quantité de chaleur pour échauffer d'un degré l'équivalent des divers corps. Comme la chaleur spécifique du mercure est 0,0333, et que

$$0{,}0333 \times 100 = 3{,}33$$
$$0{,}0333 \times 200 = 6{,}66,$$

on admet que l'équivalent de mercure est 100, et non pas 200.

Les méthodes employées pour la détermination des chaleurs spécifiques donnent des nombres qui ne sont pas rigoureux. Aussi la loi précédente est-elle impuissante à fixer l'équivalent lui-même ; on peut seulement en tirer parti, comme nous l'avons fait dans le cas du mercure, lorsqu'on a un choix à faire entre divers multiples.

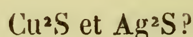
M. Regnault a montré qu'elle s'applique aux combinaisons des corps. Le produit de la chaleur spécifique par l'équivalent est constant lorsqu'on compare des composés analogues. Il varie d'une série de composés à l'autre.

60. La loi de Dulong et Petit conduirait à dédoubler les équivalents de potassium, du sodium, du lithium et de l'argent. Exemple :

	Chaleur spécifique.		Équivalent.	
Potassium.....	0,169	×	39	= 6 614
Argent	0,057	×	108	= 6,156

On voit que ces produits sont sensiblement égaux au double des précédents.

61. La loi de l'isomorphisme mènerait à la même conclusion. En effet le sulfure de cuivre Cu^2S et le sulfure d'argent Ag S cristallisent sous les mêmes formes et se rencontrent associés en proportions variables dans des minéraux présentant la même forme cristalline. Ils sont donc isomorphes : dès lors ils doivent avoir la même constitution et être représentés par la même formule. Choisira-t-on.


Cu^2S et Ag^2S ?


ou Cu S et Ag S ?

Il convient d'adopter la première notation, parce que les chaleurs spécifiques de ces deux composés sont entre elles à peu près en raison inverse des équivalents, si on admet la formule Ag^2S. L'isomorphisme des sels de l'oxyde Cu O avec les sels de l'oxyde Fe O conduirait à la même conclusion.

Si $Ag^2 S$ est la formule du sulfure d'argent, l'oxyde correspondant devient $Ag^2 O$ au lieu d'Ag O. D'autre part, le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate de soude anhydre, et les sels de potasse et de lithine sont isomorphes avec les sels correspondants de soude. Donc, il serait convenable d'attribuer à la potasse, à la soude et à la lithine les formules K^2O, Na^2O, $Li^2 O$.

Ces formules sont vérifiées par les considérations suivantes :

Les chaleurs spécifiques du chlorure de cuivre Cu^2 Cl, du chlorure de mercure Hg^2 Cl, du chlorure d'argent et des chlorures de potassium, de sodium et de lithium, sont entre elles en raison inverse de l'équivalent de ces composés.

On ne trouve aucun cas d'isomorphisme entre les oxydes alcalins et les protoxydes proprement dits Fe O, Zn O, etc.; ce qui s'explique si l'on admet que la formule des alcalis est M^2 O, et ce qui ne se comprend guère si la formule de tous ces composés est représentée par M O.

62. **Équivalent des métalloïdes.** — L'équivalent d'un métalloïde est la quantité de ce corps qui remplace 8 d'oxygène ou 35,5 de chlore, etc., vis-à-vis de 1 d'hydrogène, de 39 de potassium, de 20 de calcium, etc.

63. Nous avons fait remarquer que ces substitutions étaient possibles et faciles pour l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, le chlore, le brome, l'iode, le fluor et même l'hydrogène, et qu'elles étaient impossibles pour l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le carbone, le bore et le silicium.

Dans ces cas, on prend pour équivalent du corps la quantité qui permet de représenter de la façon la plus simple ses réactions et la constitution de ses composés.

Exemples. 14 est l'équivalent de l'azote, 1° parce que c'est 14 d'azote qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le premier

degré d'oxydation de ce corps; 2° parce que c'est 14 d'azote qui entre dans l'équivalent 54 de l'acide azotique; 3° parce que c'est 14 d'azote qui entre dans l'équivalent 38 de l'acide azoteux; 4° parce qu'en admettant ce nombre, la composition des cinq oxydes de l'azote est représentée par la série de formules la plus simple possible, Az O, Az O^2, Az O^3, Az O^4, Az O^5; 5° parce que c'est 14 d'azote qui entre dans l'équivalent de la base ammoniaque.

Une fois l'équivalent de l'azote fixé, on en déduit nécessairement que 31 de phosphore, 75 d'arsenic, sont les équivalents de ces corps, parce qu'ils présentent avec l'azote des analogies incontestables.

L'équivalent du carbone a été fixé à 6, d'après les mêmes motifs que l'équivalent de l'azote. 1° C'est la quantité de carbone qui s'unit à 8 d'oxygène pour former la combinaison la moins oxygénée; 2° c'est la quantité de carbone qui entre dans l'équivalent 22 admis encore pour l'acide carbonique, etc.

64. Dans le cas du bore et du silicium, ce mode de détermination est lui-même impuissant pour la fixation de l'équivalent, parce que ces corps ne donnent naissance avec l'oxygène qu'à un seul composé, l'acide borique, l'acide silicique, et que les chimistes ne sont pas d'accord sur le borate, le silicate qu'il convient de considérer comme sel neutre et par suite sur l'équivalent de l'acide lui-même :

Pour les uns, l'équivalent du bore est 10,9; pour les autres, il est de 21, $8 = 10,9 \times 2$. Certains chimistes adoptent le nombre 14 pour l'équivalent du silicium; il en est qui admettent le nombre 21; d'autres le nombre 28. Ces différences n'ont pas de gravité dans la pratique, car elles ne laissent d'incertitude qu'entre deux ou trois nombres, et ces nombres sont les multiples les plus simples les uns des autres.

65. On peut dire *pratiquement* que l'équivalent d'un métalloïde est la quantité qui est unie à l'oxygène dans l'équivalent des principaux acides qu'ils fournissent.

Exemple :

35,5 est la quantité de chlore qui entre dans les acides du chlore.

80,0	—	de brome	—	du brome.
127,0	—	d'iode	—	de l'iode.
14,0	—	d'azote	—	de l'azote.
31,0	—	de phosphore	—	du phosphore.
6,0	—	de carbone	—	du carbone.
16,0	—	de soufre dans l'acide sulfureux et dans l'acide sulfurique.		

Cette règle ne s'applique pas à l'acide hyposulfureux et à trois autres acides de soufre qui contiennent plusieurs équivalents de soufre.

66. **Résumé des nombres proportionnels et des équivalents.** — Les corps, simples ou composés, réagissent les uns sur les autres, proportionnellement à certains poids ou à leurs multiples simples.

Ces poids, invariables pour chaque corps, différents d'un corps à l'autre, sont les *nombres proportionnels.*

Parmi les multiples représentant les nombres proportionnels d'un corps, les chimistes en choisissent un spécial, qu'ils nomment *son équivalent.*

Les équivalents sont, rigoureusement parlant, les poids respectifs des divers corps qui se déplacent et se remplacent pour faire des combinaisons analogues.

En conséquence, il n'y a d'équivalents possibles qu'entre les corps analogues; pour les corps sans analogie tranchée, l'équivalent est un nombre choisi plus ou moins arbitrairement parmi les nombres proportionnels. C'est celui des nombres proportionnels qui permet de représenter de la façon la plus simple les réactions du corps et la constitution de ses composés.

67. **Détermination pratique de l'équivalent.** — On commence par combiner le corps avec un autre, dont l'équivalent est connu, avec l'oxygène le plus souvent, et on détermine le rapport de poids existant entre les deux éléments de la combinaison.

On obtient ainsi l'équivalent, ou l'un de ses multiples ou sous-multiples, c'est-à-dire la série des nombres proportionnels.

Pour fixer l'équivalent spécial, on unit le composé binaire avec un autre composé binaire d'équivalent connu : avec un acide s'il est basique, avec une base s'il est acide.

On détermine dans ce dernier cas la quantité de la base nécessaire pour saturer un équivalent d'acide nitrique, etc.; dans le premier cas la quantité de l'acide nécessaire pour saturer un équivalent de base, potasse, soude, chaux, etc., ce qui donne l'équivalent du composé binaire. En général, l'équivalent du corps simple est la quantité de ce corps contenue dans l'équivalent du composé binaire.

6° LOIS DES VOLUMES.

68. Les corps se combinent suivant des rapports de poids invariables, et ces rapports ne présentent aucune simplicité. Ainsi 8 d'oxygène s'unissent à 35,50 de chlore, à 31,75 de cuivre, à 32,75 de zinc, etc.

Si, au lieu de peser les quantités des corps qui s'unissent, on les mesure, on arrive à une invariabilité non moins grande, et, en outre, à une extrême simplicité que Gay-Lussac a fait ressortir, en 1808, par l'énoncé des deux lois suivantes :

1re Loi. *Les gaz, mesurés à la même pression et à la même température, se combinent suivant des rapports de volumes très-simples.*

2e Loi. *Le volume gazeux du composé obtenu est dans un rapport très-simple avec la somme des volumes des composants.*

Exemples :

1 volume d'oxygène s'unit à 2 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

1 volume de chlore s'unit à 1 volume d'hydrogène pour former 2 volumes de gaz chlorhydrique.

1 volume d'azote s'unit à 3 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes de gaz ammoniac.

On peut ajouter ceci :

En général, quand (1er exemple) un volume d'un gaz s'unit à deux volumes d'un autre, il y a condensation d'un tiers dans le composé.

Ainsi, le protoxyde d'azote, l'acide hypoazotique, l'acide

sulfureux, l'acide hypochloreux, l'acide hypochlorique, etc., sont constitués comme l'eau.

En général, quand deux gaz (2e exemple) s'unissent volume à volume, il n'y a pas de condensation dans le composé.

Ainsi, le bioxyde d'azote, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, etc., sont constitués comme l'acide chlorhydrique.

Ces deux relations sont très-remarquables, mais elles ne constituent pas des lois; le gaz ammoniac (3e exemple), le cyanogène, le protocarbure et le bicarbure d'hydrogène, etc., présentent un rapport *toujours très-simple,* mais différent.

69. **Densité des composés déterminée par le calcul.** — Il résulte de cette loi que l'on peut toujours connaître la densité d'un gaz composé quand on connaît les densités de ses composants et l'état de condensation des éléments dans le gaz composé. Ainsi, la densité de la vapeur d'eau sera égale à la demi-densité de l'oxygène augmentée de la densité de l'hydrogène. La densité de l'acide chlorhydrique sera égale à la demi-somme des densités du chlore et de l'hydrogène. La densité du gaz ammoniac sera égale à la demi-densité de l'azote augmentée d'une fois et demie la densité de l'hydrogène.

Nous tirerons fréquemment parti de ces faits pour vérifier l'analyse des composés, en recherchant si la densité d'un composé, déterminée par l'expérience, concorde avec celle que fournit le calcul.

Nous avons vu précédemment que les équivalents étaient rapportés presque exclusivement aujourd'hui à 1 d'hydrogène. Il serait beaucoup plus rationnel et plus commode de rapporter la densité des gaz à la densité de l'hydrogène prise pour unité, que de la rapporter à l'air pris pour unité comme on l'a fait jusqu'à ce jour. Rien n'est plus simple d'ailleurs; l'hydrogène étant 14,44 fois moins dense que l'air dans les conditions normales de température et de pression, on aura la densité d'un corps par rapport à l'hydrogène en multipliant sa densité rapportée à l'air par le nombre 14,44.

Si l'on admettait cette unité, le nombre obtenu, c'est-à-dire la densité se confondrait avec l'équivalent du corps ou avec l'un de ses multiples.

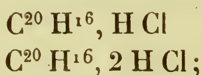
Équivalents en volumes. — Voir à la détermination de la composition de l'eau.

ISOMÉRIE.

70. On donne le nom de substances *isomères* aux corps formés par les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, et différant par certaines propriétés physiques et chimiques que ces corps conservent, en partie au moins, dans quelques-unes de leurs combinaisons.

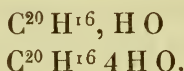
L'isomérie est très-fréquente dans les corps composés; elle se rencontre surtout dans les substances organiques, et elle est très-saillante dans les carbures d'hydrogène, représentés par la formule $C^{20}H^{16}$. Nous citerons parmi un très-grand nombre de ces carbures ceux qui sont contenus dans les essences de térébenthine, de citron, d'orange, de basilic, de poivre, de persil, de romarin.

Ils possèdent non-seulement la même composition, $C^{20}H^{16}$, la même densité de vapeur, mais encore les mêmes réactions générales. Ils fournissent deux séries de chlorhydrates, dont les formules sont :



$$C^{20}H^{16}, HCl$$
$$C^{20}H^{16}, 2HCl;$$

deux séries principales d'hydrates,



$$C^{20}H^{16}, HO$$
$$C^{20}H^{16}\ 4HO.$$

Ils se distinguent cependant par divers caractères. Tels sont, au point de vue physique, leur densité, leur point d'ébullition, leur indice de réfraction, leur chaleur spécifique et surtout leur pouvoir rotatoire et leur odeur.

Au point de vue chimique, les différences sont tout aussi tranchées. Leurs chlorhydrates ne se forment pas en même

abondance, ou dans les mêmes conditions. Telle de ces essences fournit le monochlorhydrate dans les circonstances où telle autre fournit le dichlorhydrate.

A chacun de ces carbures correspondent des monochlorhydrates doués d'un pouvoir rotatoire de valeur et même de sens différent.

L'équivalent de ces chlorhydrates est lui-même variable, pour quelques-uns d'entre eux au moins.

L'isomérie existe aussi dans les corps simples. Ainsi le carbone peut exister sous des formes très-diverses. Nous citerons : 1° le diamant, variété transparente, cristallisée dans le système cubique, dont la densité est de 3,5; 2° le graphite, variété opaque, cristallisée dans le système rhomboédrique, dont la densité est de 2,2; 3° le carbone amorphe, noir, dont la densité est encore plus faible.

Des différences chimiques correspondent à ces différences physiques : en effet, ces variétés de carbone résistent d'une façon très-inégale à l'oxygène, au soufre, etc. Les produits terminaux de l'oxydation, de la sulfuration sont les mêmes, il est vrai, mais on obtient quelquefois des composés intermédiaires de nature variable. Ainsi, le graphite fournit, d'après Brodie, un composé cristallisé dont la formule est $C^{22}H^4O^{10}$.

Berzélius a donné le nom d'*allotropie* à l'isomérie dans les corps simples.

Les chimistes distinguent, outre l'isomérie proprement dite, la *métamérie* et la *polymérie*.

Les corps métamères et polymères sont, comme les corps isomères, formés par les mêmes éléments unis dans les mêmes rapports.

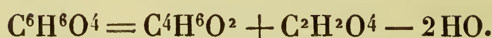
71. **Métamérie.** — La métamérie n'est au fond qu'un cas particulier de l'isomérie.

On donne le nom de composés *métamères* aux composés *isomères* résultant de l'association de générateurs différents.

Ex. : l'éther formique et l'éther méthylacétique ont tous deux la formule $C^6H^6O^4$.

Le premier dérive de l'alcool $C^4H^6O^2$ et de l'acide formique

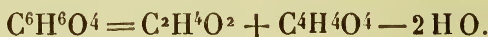
$C^2H^2O^4$, qui se sont combinés en éliminant deux équivalents d'eau :



$$C^6H^6O^4 = C^4H^6O^2 + C^2H^2O^4 - 2HO.$$

L'éther formique est susceptible de regagner de l'eau, et alors il régénère l'alcool et l'acide formique.

Le second dérive de l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$ et de l'acide acétique $C^4H^4O^4$, qui se sont combinés en éliminant deux équivalents d'eau :



$$C^6H^6O^4 = C^2H^4O^2 + C^4H^4O^4 - 2HO.$$

L'éther méthylacétique est susceptible de regagner de l'eau, et alors il régénère l'alcool méthylique et l'acide acétique.

Il s'établit une compensation dans la réaction des deux générateurs. L'un d'eux possède en plus ce que l'autre possède en moins, eu égard aux générateurs correspondants du second isomère.

Le mode de génération de ces deux corps rend compte de l'identité de leur formule et de leur équivalent. Il permet de prévoir les différences d'un certain nombre de leur caractères, et notamment ce qui se passera quand on les mettra en présence des agents hydratants.

On ne peut pressentir rien de pareil sur la génération et les réactions des corps isomères proprements dits.

72. **Polymérie.** — Un corps *polymère* est formé par la soudure de plusieurs équivalents d'une substance. Son point d'ébullition est plus élevé que celui de la substance génératrice, sa densité est plus considérable, son équivalent est un de ses multiples, et sa vapeur est condensée proportionnellement à cet équivalent.

Le cyanogène et ses composés offrent plusieurs exemples de polymérie.

La décomposition du cyanure de mercure donne naissance au gaz cyanogène,



$$C^2 Az,$$

et à un composé polymérique mal étudié, le paracyanogène,

$$n(C^2 Az).$$

L'acide cyanique,

$$C^2 Az O, H O,$$

se modifie spontanément dès qu'il est isolé, et fournit l'acide cyanurique.

$$3(C^2 Az O, H O),$$

dont l'équivalent est triple de celui de l'acide cyanique.

Le chlorure de cyanogène $C^2 Az Cl$ se présente aussi sous plusieurs états isomériques.

MÉTHODE SUIVIE DANS CETTE ÉTUDE.

CRISTALLISATION. PRINCIPAUX AGENTS.

73. **Objet de la chimie.** — Nous pouvons maintenant préciser l'étude que nous allons entreprendre. Nous examinerons les corps simples et les combinaisons chimiques qu'ils forment en réagissant les uns sur les autres. La partie principale sera l'exposé des phénomènes chimiques, c'est-à-dire des phénomènes qui se passent au contact des corps simples ou composés, quand il en résulte une modification profonde dans leur constitution ; mais nous la ferons toujours précéder par une autre partie, dans laquelle nous donnerons le signalement des corps dont il s'agit.

Ce signalement se compose des propriétés organoleptiques et physiques de ces corps. Les propriétés organoleptiques sont la couleur, l'odeur, la saveur, c'est-à-dire celles que nous font connaître immédiatement nos organes, et les principales propriétés physiques sont la densité, le point de fusion, le point d'ébullition et la forme cristalline, etc.

Parmi ces propriétés, la forme cristalline joue un rôle trop important pour que nous ne donnions pas quelques renseignements sur la cristallisation et sur la classification des formes cristallines.

CRISTALLISATION. CRISTAUX.

74. L'abbé Haüy est le fondateur de la cristallographie. Lorsqu'on fait passer un corps solide à l'état de liquide ou de gaz, et qu'on supprime la cause de ce changement d'état, le corps liquide ou gazeux tend à reprendre l'état solide. Si ce retour à l'état solide s'opère avec lenteur,

on remarque que les molécules se groupent pour former des solides convexes à faces planes, présentant des formes géométriques régulières. Cette propriété est connue sous le nom de *cristallisation,* et ces solides de forme géométrique se nomment des *cristaux.*

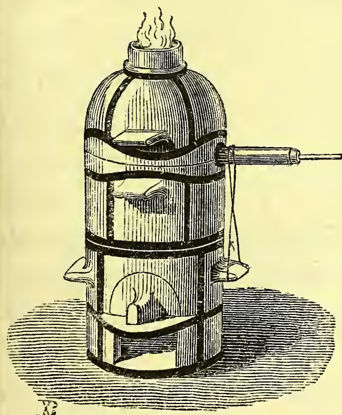
Quand, au contraire, le retour à l'état solide est brusque, la substance se dépose en grains pulvérulents, et on dit alors que le corps est *amorphe.*

La cristallisation s'opère par trois procédés distincts.

DIVERS MODES DE CRISTALLISATION.

75. 1° **Fusion.** — Ce procédé s'applique au soufre et à la plupart des métaux; un des exemples les plus remarquables de ce genre de cristallisation est celle du bismuth. On fond ce métal dans un creuset en terre et on le laisse refroidir. Quand il s'est formé à la surface une croûte de quelques millimètres, on y pratique deux ouvertures avec une tige de fer, et on fait écouler par l'une le bismuth qui ne s'est pas encore solidifié; l'air rentre par l'autre. On détache alors la croûte qu'on a percée et on trouve les parois du vase tapissées de lamelles cristallines que l'action de l'air oxyde légèrement et nuance des teintes de l'arc-en-ciel.

76. 2° **Volatilisation ou sublimation.** — La majeure partie des corps tend à se fondre avant d'entrer en vapeur; cependant il en est, tels que l'iode et l'arsenic, qui prennent l'état gazeux à une température voisine de leur point de fusion, ou même qui fondent avant de se liquéfier. Quand on veut faire cristalliser ces corps-là, on a recours à la condensation lente de leurs vapeurs (*fig.* 8.)



(Fig. 8.)

Pour obtenir l'arsenic pur, on chauffe dans une cornue en grès

l'arsenic du commerce, qui est mêlé de particules terreuses; l'arsenic seul se réduit en vapeurs et se dépose, sous forme de rhomboèdres, dans le col du vase.

L'iode se purifie également par la sublimation; l'opération peut s'exécuter dans une cornue en verre.

Ce moyen est d'ailleurs applicable à tous les corps volatils. Ainsi l'on s'en sert pour débarrasser le soufre naturel de la terre à laquelle il est mélangé.

77. 3° **Dissolution.** — Ce procédé s'emploie de deux façons et s'applique surtout aux sels, parce qu'ils sont en général solubles dans l'eau.

On utilise aussi les autres dissolvants, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

A. *Méthode par refroidissement.*

Les sels sont, en général, plus solubles à chaud qu'à froid : on les dissout à l'aide de la chaleur dans une quantité d'eau telle que tout le sel n'y puisse pas rester en dissolution à la température ordinaire, et on laisse refroidir le liquide. L'excès du sel se dépose, petit à petit, et affecte une forme cristalline. La cristallisation est d'autant plus belle que le refroidissement est plus lent.

B. *Méthode par évaporation.*

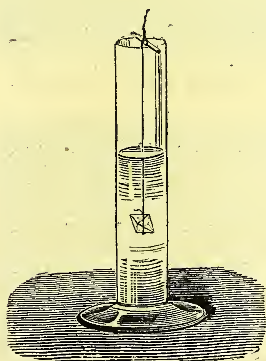
Quand le corps n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid, comme le sel de cuisine, ou quand il est dissous dans une quantité d'eau capable de le retenir en dissolution à la température ordinaire, on évapore la solution jusqu'à ce qu'une quantité d'eau suffisante ait été entraînée en vapeurs, et on abandonne la liqueur à elle-même; il s'y forme des cristaux. C'est par la concentration de l'eau de la mer sous l'influence de l'évaporation produite par la chaleur solaire et les vents qu'on obtient le sel marin, si employé dans les arts et dans l'économie domestique.

78. C'est par la dissolution qu'Ebelmen est parvenu à reproduire en cristaux plusieurs matières naturelles, telles que le

corindon, qui est de l'alumine, et le rubis spinelle, qui est de l'alumine unie à la magnésie. L'acide borique est un corps solide à la température ordinaire qui a la propriété de fondre à une haute température et même de s'évaporer. Ebelmen plaça dans des creusets en platine de l'acide borique et de l'alumine, ou encore de l'acide borique et un mélange d'alumine et de magnésie, et il exposa ces mélanges à la haute température des fours à porcelaine de Sèvres. Dans ces conditions, l'acide borique, étant susceptible de se volatiliser, se réduit lentement en vapeurs et abandonne peu à peu l'alumine, ou l'alumine combinée à la magnésie, qui prennent l'aspect cristallin.

Il est impossible d'obtenir de beaux cristaux isolés quand une masse cristalline se dépose dans un liquide, parce que les cristaux s'enchevêtrent les uns dans les autres. Lorsqu'on veut préparer des cristaux parfaitement réguliers, on fait usage du procédé suivant, dû à Leblanc.

On place un cristal au fond d'un vase rempli de la dissolution qui l'a fourni et qu'on nomme son *eau-mère*, et on abandonne ce liquide à l'évaporation spontanée. Le cristal grossit peu à peu, et, si l'on a soin de le retourner à intervalles égaux pour que chaque face serve de support au cristal pendant un temps égal, il acquiert une grande régularité et un volume considérable.


(Fig. 9.)

On réussit mieux si, au lieu de placer le cristal sur le fond du vase, on le suspend au moyen d'un fil dans son eau-mère (*fig.* 9).

79. **Importance des formes cristallines.** — Les formes cristallines d'un corps sont si nombreuses, qu'il semble de prime abord que la cristallisation ne soit soumise à aucune règle; mais un examen attentif a montré que chaque corps, en cristallisant, affecte une forme toujours invariable lorsque la cristallisation a lieu dans les mêmes circonstances et, en outre, que les formes cristallines

d'un corps, sauf l'exception du dimorphisme, dérivent toutes les unes des autres, d'après une règle très-simple, due à Haüy, nommée la loi de symétrie. C'est ce qui nous a fait dire plus haut que la forme cristalline est une propriété spécifique, qui est très-utile quand il s'agit de déterminer un corps, et qui peut même servir à elle seule à le caractériser.

80. **Clivage.** — On remarque que les cristaux se brisent avec facilité suivant certaines directions, et résistent au contraire à la cassure suivant d'autres. Ces cassures se reproduisent sur le cristal parallèlement à elles-mêmes, de sorte que le cristal se divise en feuillets parallèles.

Cette propriété se nomme le *clivage;* le clivage est si facile dans certaines substances, comme le *gypse* ou pierre à plâtre, qu'on l'exécute avec un canif et qu'on en sépare des plaques d'une minceur extrême. Un cristal possède plusieurs sens de clivage, ainsi le diamant en présente quatre; le fait est bien connu des lapidaires, qui l'utilisent dans la taille de cette pierre précieuse pour simplifier leur travail en enlevant par le clivage les parties défectueuses.

Il est rare que les clivages se fassent avec une égale facilité. Cette propriété se rencontre cependant dans le carbonate de chaux rhomboédrique, nommé le *spath d'Islande*, qui offre trois clivages, très-faciles, inclinés de 105° 5′ l'un sur l'autre, ce qui fait que le spath d'Islande se casse toujours suivant des fragments rhomboédriques.

81. **Troncature.** — Quand une arête ou un angle sont remplacés par une petite facette, on dit que l'arête, que l'angle, sont tronqués.

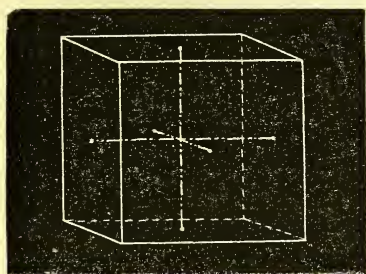
82. **Biseau.** — Le biseau est le remplacement d'une arête par deux facettes parallèles à cette arête.

83. **Formes simples, composées.** — Lorsque toutes les faces d'un cristal sont semblables entre elles, la forme est dite *simple.* Elle sera *composée* lorsque le cristal possédera des faces d'espèces différentes. Quand, dans une forme composée, l'une des formes simples est plus développée que les autres, on lui donne le nom de forme *dominante,* réservant aux autres le nom de formes *secondaires.*

84. **Centre.** — Il existe dans les cristaux un point tel que toute droite qui y passe et se termine aux faces du cristal, est divisée à ce point en deux parties égales : ce point se nomme le centre du cristal.

SYSTÈMES CRISTALLINS.

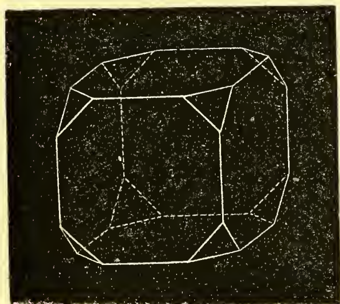
85. **Loi de symétrie.** — Nous avons déjà fait remarquer que le nombre des formes cristallines est extrêmement considérable, et il semble alors qu'il soit difficile, sinon impossible, de se reconnaître au milieu de cette variété. Il n'en est rien, grâce à la loi de symétrie. Elle peut se résumer en ces mots : lorsqu'une modification se déclare sur un angle, une arête, ou une face d'un cristal, elle se reproduit identiquement sur tous les angles, toutes les arêtes, ou toutes les faces semblables de ce cristal, c'est-à-dire sur toutes les parties *identiques* de ce cristal.



(Fig. 10.)

Prenons pour point de départ la forme la plus connue, le *cube* (*fig.* 10).

Souvent on rencontre des cristaux cubiques dont les angles sont tronqués, c'est-à-dire dont les angles sont remplacés par une facette.

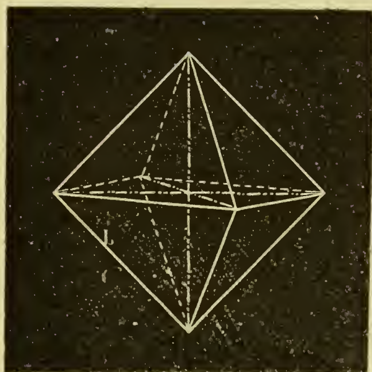


(Fig. 11.)

Or on observe deux choses :

1° Comme les huit angles solides du cube sont identiques, la troncature n'a pas lieu sur un, deux, etc., de ces angles seulement, elle porte sur les huit angles (*fig.* 11).

2° Comme les trois faces dont la réunion forme chaque angle solide du cube sont des carrés, c'est-à-dire des parties identiques, la facette de troncature



(Fig. 12.)

est également inclinée sur ces trois faces, elle est un triangle équilatéral. Si l'on prolonge ces huit facettes jusqu'à rencontre, on obtient un solide à huit faces qui sont des triangles équilatéraux, on obtient un *octaèdre régulier* (*fig.* 12).

On dit alors que l'octaèdre régulier est une forme dérivée du cube ou que l'une et l'autre appartiennent au même système cristallin. Toutes deux sont des formes simples du même système; mais il est clair que la forme intermédiaire, contenant à la fois les six faces du cube et les huit facettes triangulaires de l'octaèdre, possède deux sortes de faces : c'est une forme composée de ce système.

86. **Axes.** — Si, par la pensée, on mène, du centre d'un des carrés du cube, une ligne passant au centre de ce cube, elle ira percer le carré opposé à son centre. Si on répète la même opération dans les trois dimensions du cube, on aura trois lignes imaginaires, égales, et perpendiculaires entre elles, passant par le centre du cube, et autour desquelles les faces sont disposées symétriquement.

Si on imagine dans l'octaèdre régulier trois lignes joignant les sommets opposés, ces lignes sont encore égales et perpendiculaires entre elles, et elles passent toutes trois par le centre.

Si on remplace chacune des douze arêtes du cube par une facette, et qu'on prolonge ces faces jusqu'à leur rencontre mutuelle, on aura un dodécaèdre rhomboïdal, dérivé du cube suivant les principes de la loi de symétrie, et on rencontrera encore dans cette forme dérivée du cube trois lignes passant par le centre, égales et perpendiculaires entre elles. Ce que nous venons de dire au sujet de ces trois formes simples, s'applique aux formes composées intermédiaires; on peut imaginer dans toutes les formes, simples ou composées, qui dérivent du cube trois lignes passant par le centre, égales et perpen-

diculaires entre elles, autour desquelles les faces sont symétriquement disposées.

On appelle *axes* ces lignes imaginaires passant au centre du cristal, par rapport auxquelles les faces du cristal sont disposées symétriquement, et l'on dit que le cube et ses dérivés symétriques sont caractérisés par *trois axes égaux et perpendiculaires.*

On aurait pu tout aussi bien prendre pour type l'octaèdre régulier et les autres formes simples dérivées du cube, parce qu'on arriverait à toutes les autres par des modifications sur les arêtes ou sur les angles solides de cette forme.

On arrive à grouper autour du cube, de l'octaèdre régulier, etc., un grand nombre de formes, mais il y en a beaucoup d'autres qui ne peuvent dériver de celles-là par des modifications symétriques, et on trouve alors qu'on ne peut pas les caractériser par trois axes perpendiculaires et égaux, comme nous allons le constater plus loin.

En étudiant tous les cristaux, on voit qu'ils se ramènent à six formes types. On exprime ce fait en disant qu'il existe six systèmes cristallins différents; chacun d'eux est caractérisé par des systèmes d'axes différents.

PREMIER SYSTÈME.

Système régulier.

87. Le premier système est caractérisé par trois axes égaux et perpendiculaires entre eux[1]. On lui donne le nom de système *régulier,* parce que les faces sont disposées d'une façon parfaitement symétrique par rapport aux trois axes.

Les principales formes simples de ce système sont le cube, l'octaèdre régulier, le dodécaèdre rhomboïdal, le tétraèdre et divers solides à 24 et à 48 faces.

[1] Les axes sont représentés dans les figures suivantes par de petites barres séparées par deux points.

Dans le cube, les axes joignent le milieu des faces (*fig.* 13).

Dans l'octaèdre régulier, les axes joignent les angles opposés (*fig.* 14).

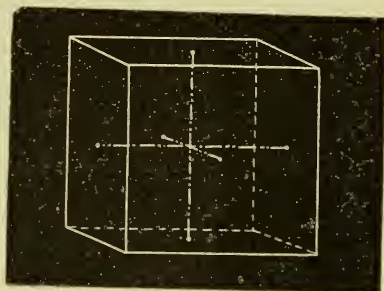
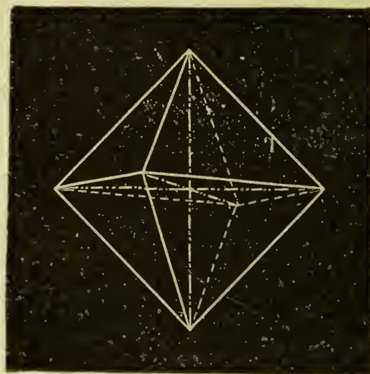


Fig. 13.)



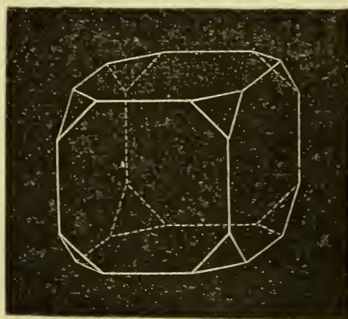
(Fig. 14.)

La forme composée la plus importante de ce système est le cubo-octaèdre obtenu par des troncatures identiques sur les six angles de l'octaèdre. On en rencontre à tous les degrés de développement; chez les uns l'octaèdre est à peine modifié par les six faces du cube (*fig.* 15), chez d'autres les faces du cube sont tellement accusées, qu'il ne reste plus que huit petites facettes provenant de la disparition successive des huit faces de l'octaèdre (*fig.* 16).



(Fig. 15.)

La troncature des 12 arêtes du cube conduit au dodécaèdre rhomboïdal. La fixation d'une pyramide à 4 faces sur les faces du cube conduit à un solide à 24 faces. Une pyramide à 6 faces appliquée sur les faces de l'octaèdre régulier fournit un solide à 48 faces.



(Fig. 16.)

On range dans ce système le *tétraèdre régulier,* solide compris sous quatre faces qui sont des triangles équilatéraux. La

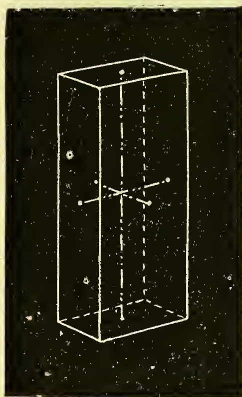
génération de ce solide peut s'expliquer en prenant l'octaèdre régulier comme point de départ, et en supposant que l'on prolonge les faces alternatives de cet octaèdre jusqu'à faire disparaître les faces intermédiaires. On donne à ce solide le nom d'*hémioctaèdre*, et on dit en général que les formes ainsi produites sont des formes *hémiédriques*.

Le sel ordinaire, les aluns, les grenats, le diamant cristallisent dans ce système.

DEUXIÈME SYSTÈME.

Système du prisme droit à base carrée, ou système tétragonal.

88. Supposons un prisme droit à base carrée (*fig.* 17). Si nous joignons le milieu des faces opposées par des lignes imaginaires, nous voyons que ces trois axes ne sont pas égaux entre eux. Les deux axes qui joignent les rectangles opposés sont seuls égaux entre eux, mais ils n'ont pas la même longueur que l'axe qui joint les deux bases carrées. Cette forme ne peut pas dériver du cube par des modifications symétriques; on dit alors que ce prisme appartient à un second système. Considérons les trois faces qui forment un des huit angles solides de ce prisme : cet angle est produit par la rencontre de la base qui est un carré et de deux faces verticales qui sont des rectangles.



(Fig. 17.)

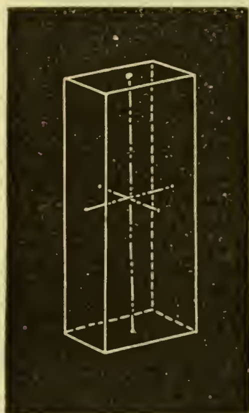
Supposons une troncature sur un des huit angles solides du prisme à base carrée, cette troncature se reproduira identique sur les sept autres, parce que les huit angles solides de ce solide sont de même espèce.

Seulement, la facette qui remplacera chacun des angles solides ne sera plus un triangle équilatéral, mais un triangle isocèle, parce que, sur les trois arêtes qui arrivent au sommet de l'angle, deux sont égales : ce sont celles qui forment deux des côtés de la base carrée; la troisième est inégale, c'est l'a-

rête verticale qui forme le côté des rectangles. Le prolongement de ces facettes triangulaires conduit à un octaèdre à base carrée formée par 8 triangles isocèles.

Le second système est caractérisé par trois axes perpendiculaires entre eux. Deux sont égaux, le troisième est inégal, on le nomme *axe principal.*

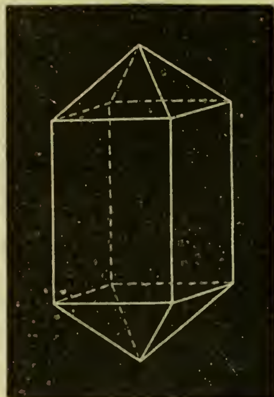
Les formes simples de ce système sont le prisme (*fig.*18) et



(Fig. 18.)



(Fig. 19.)



(Fig. 20.)

l'octaèdre droits à base carrée (*fig.* 19). Souvent le prisme est terminé par les faces de l'octaèdre (*fig.* 20).

Le bioxyde d'étain, le calomel, cristallisent sous des formes appartenant à ce système.

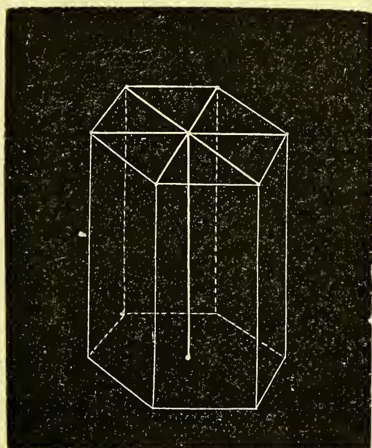
TROISIÈME SYSTÈME.

Système hexagonal ou rhomboédrique.

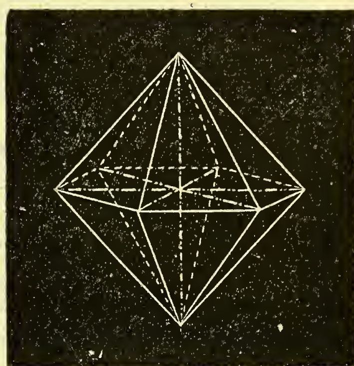
89. Des modifications symétriques sur le cube ou sur le prisme à base carrée ne peuvent conduire à un prisme hexagonal ou à un dodécaèdre hexagonal, formes qu'on peut considérer comme les types d'un troisième système. Ce système est caractérisé par quatre axes. Trois sont semblables entre eux, dans le même plan et inclinés à 60°; le quatrième est différent et perpendiculaire sur le plan des trois autres [1] (*fig.*21).

[1] Les 4 axes sont représentés dans cette figure par des lignes blanches plus accentuées que les autres.

Nous voyons donc encore apparaître ce fait que les formes,



(Fig. 21.)



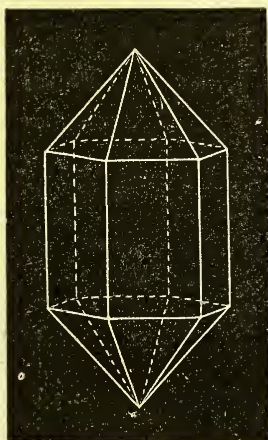
(Fig. 22.)

que l'on ne peut pas faire dériver des précédentes par des modifications symétriques, sont représentées par des systèmes d'axes différents.

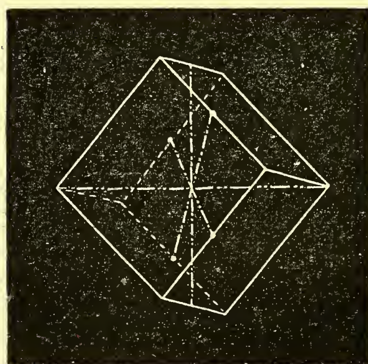
Cette disposition est très-saillante dans le dodécaèdre hexagonal (*fig.* 22).

Dans l'hexagone de la base sont les trois axes semblables, le quatrième joint les deux sommets du dodécaèdre.

Ce dodécaèdre se combine au prisme à six pans, pour donner la forme suivante, qui est celle du quarz (*fig.* 23).



(Fig. 23.)



(Fig. 24.)

Si dans le dodécaèdre hexagonal (*fig.* 22) on prolonge les faces alternatives jusqu'à la disparition complète des faces in-

termédiaires, on obtient un solide à six faces (*fig.* 24) qui sont des rhombes; ce qui lui a valu le nom de *rhomboèdre.* Cette forme est au dodécaèdre ce que le tétraèdre régulier est à l'octaèdre régulier : c'est une forme *hémiédrique.*

Le sesquioxyde de fer, l'alumine, le quarz, le spath d'Islande, cristallisent dans des formes de ce système.

QUATRIÈME SYSTÈME.

Système rectangulaire droit ou système rhombique.

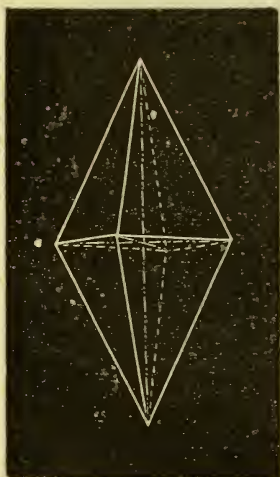
90. Considérons un prisme droit à base de rectangle ou de rhombe, et imaginons, comme dans le premier et le second système, des lignes partant du milieu de chaque face et aboutissant au centre de la face opposée. Ces trois axes sont encore perpendiculaires entre eux comme dans le cube (1er système) et dans le prisme droit à base carrée (2e système), mais ces trois axes sont inégaux. On ne peut pas arriver à cette forme par des modifications symétriques sur les formes des systèmes précédents; dès lors il est rationnel de la considérer comme le type d'un quatrième système qui est caractérisé par trois axes rectangulaires, n'ayant aucun rapport de longueur nécessaire.

Si l'un des angles de ce prisme est tronqué, les 7 autres le seront également, car les 8 angles de ce prisme sont identiques; ces petits triangles prolongés jusqu'à leur rencontre mutuelle donneront un octaèdre droit à base rectangle ou rhombe.

Les formes ordinaires sont :

1° Le prisme droit à base rectangle. Ex. : la variété de carbonate de chaux nommée l'aragonite;

2° L'octaèdre droit à base rhombe (*fig.* 25). Ex. : le soufre natif, et le soufre cristallisé à froid dans le sulfure de carbone.



(Fig. 25.)

Il y a dans ce système comme dans tous, sauf le premier, une foule de prismes et d'octaèdres possibles, mais on n'en trouve jamais qu'un petit nombre dans la nature.

CINQUIÈME SYSTÈME.

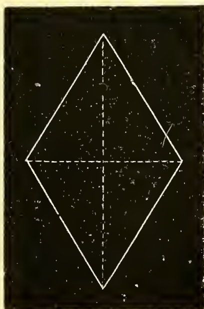
Système rectangulaire oblique ou système monoklinoédrique.

91. Représentons-nous un prisme oblique à base rectangulaire , rhombique ou même carrée. Puisque ce prisme est oblique, on n'arrivera jamais à cette forme par des modifications symétriques sur aucun des solides faisant partie des quatre systèmes précédents. De plus, si on mène les axes comme dans les systèmes précédents, par le milieu des faces, on voit que deux de ces axes (ceux qui sont dans la base) sont perpendiculaires entre eux, et que le troisième est oblique sur le plan de ces deux-là. D'ailleurs, comme la base peut être rectangulaire, et que la hauteur du prisme est quelconque, ces trois axes sont dissemblables. Par conséquent cette forme appartient à un cinquième système qui est caractérisé, comme le précédent, par trois axes n'ayant aucun rapport de longueur nécessaire ; la différence réside dans l'inclinaison. Deux de ces axes sont perpendiculaires entre eux, le troisième est oblique sur le plan des deux autres.

Les prismes obliques à base carrée, rectangulaire ou rhombe, appartiennent à ce système, parce que les deux axes situés dans le carré, le rectangle et le rhombe sont perpendiculaires entre eux; l'autre axe est oblique sur le plan de la base, puisque le prisme est oblique.



(Fig. 26.)



(Fig. 27.)

Ce système, comme le quatrième, offre deux séries de formes suivant que la base est un rectangle (*fig.* 26), ou un rhombe (*fig.* 27). Dans le premier cas les faces ne coupent que deux axes, dans le second elles les coupent tous les trois.

Le soufre cristallise,

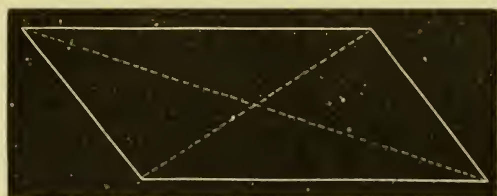
par voie de fusion, en longues aiguilles transparentes dans lesquelles domine un prisme oblique à base rhombe.

Le sulfate de chaux (pierre à plâtre), le sulfate de fer, cristallisent aussi dans des formes de ce système.

SIXIÈME SYSTÈME.

Système du prisme oblique à base de parallélogramme ou système triklinoédrique.

92. Un prisme oblique à base de parallélogramme ne rentre dans aucun des systèmes précédents, parce que les deux axes de la base étant obliques entre eux (*fig.* 28), il en résulte que les trois axes menés par le milieu des faces (comme nous l'avons fait pour les formes prismatiques de tous les systèmes précédents), sont obliques entre eux. De là un sixième système caractérisé par ce fait que les trois axes sont obliques entre eux. Le sulfate de cuivre cristallise dans ce système.



(Fig. 28.)

93. **Détermination de la forme cristalline.** — Il est rare que les cristaux, naturels ou artificiels, présentent une régularité parfaite. D'ordinaire, ils sont implantés dans les cristaux voisins, et souvent aussi certaines faces ont pris un développement tellement exagéré qu'il est difficile de reconnaître la véritable forme du cristal. Il est, au milieu de tous ces changements, un élément parfaitement constant, c'est l'inclinaison respective des faces. Dès lors, pour déterminer un cristal, il faut mesurer les inclinaisons des faces les unes sur les autres et en déduire, par le calcul, les angles des axes et leurs longueurs relatives.

La mesure de l'inclinaison des faces les unes sur les autres s'opère au moyen d'instruments nommés *goniomètres*. On en distingue deux sortes : le goniomètre par application, qui est peu précis, et le goniomètre par réflexion, qui fournit des

résultats beaucoup plus exacts. (*Voir les Traités de physique.*)

94. **Dimorphisme.** — On avait admis, dans l'origine, qu'un corps n'affectait jamais que des formes appartenant au même système cristallin ; mais il est parfaitement reconnu maintenant qu'une substance est susceptible de cristalliser sous des formes incompatibles : c'est en cela que consiste le *dimorphisme.*

Le soufre et le carbonate de chaux en sont deux exemples très-communs.

Le soufre cristallise dans le sulfure de carbone, à la température ordinaire, en octaèdres droits à base rhombe du quatrième système cristallin, tandis que par fusion il forme des prismes obliques appartenant au cinquième système cristallin.

La variété de carbonate de chaux naturel, connue sous le nom de *spath d'Islande,* cristallise en rhomboèdres de 105° 5'. La variété désignée sous le nom d'*aragonite* constitue des prismes droits à base rectangle, appartenant au quatrième système cristallin, qui sont par conséquent incompatibles avec les cristaux rhomboédriques de spath.

Un corps est dit *polymorphe* s'il est susceptible de se présenter sous plus de deux formes incompatibles. L'oxyde de titane est dans ce cas : il cristallise sous trois formes incompatibles.

95. **Isomorphisme.** — Nous venons de voir qu'un même corps affecte quelquefois deux formes cristallines incompatibles ; par contre, deux corps différents cristallisent souvent sous la même forme, ou sous une forme très-voisine, ne différant que par de très-faibles modifications dans la valeur des angles. Lorsqu'en outre ces corps sont susceptibles de se remplacer dans un même cristal, *sans altérer sensiblement* la valeur des angles, on dit qu'ils sont *isomorphes.*

Cette dernière condition, qu'on oublie souvent d'indiquer, est indispensable. Ainsi, lorsqu'on fait cristalliser ensemble des dissolutions d'alun ordinaire et d'alun de chrome, qui tous deux cristallisent en octaèdres réguliers, on n'obtient qu'une seule sorte de cristaux et chacun d'eux renferme de l'alun or-

dinaire et de l'alun de chrome. L'alun de chrome est isomorphe avec l'alun ordinaire.

Il n'en serait plus de même si l'on mêlait des dissolutions d'alun et de chlorure de sodium, qui tous deux cristallisent encore dans le système cubique. On obtiendrait, par l'évaporation, deux sortes de cristaux ayant la même forme; les uns seraient formés d'alun et les autres de chlorure de sodium. Ces deux corps ne sont pas isomorphes.

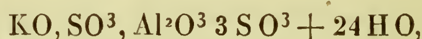
Lorsqu'on examine la composition de l'alun ordinaire et celle de l'alun de chrome, on trouve qu'elles sont tout à fait analogues. Leurs formules sont en effet :

Alun ordinaire — $KO, SO^3, Al^2 O^3, 3 SO^3 + 24 HO$;
Alun de chrome — $KO, SO^3, Cr^2 O^3, 3 SO^3 + 24 HO$.

On voit qu'il y a simplement substitution, dans le second, de deux équivalents de chrome à deux équivalents d'aluminium.

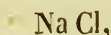
Cette analogie se retrouve dans tous les corps isomorphes, dans le sulfate de fer et le sulfate de cuivre, dans les phosphates et les arséniates correspondants, etc.

Au contraire, la formule de l'alun,



$$KO, SO^3, Al^2O^3\ 3\ SO^3 + 24\ HO,$$

et celle du chlorure de sodium,



$$Na\,Cl,$$

qui ne sont pas isomorphes, quoiqu'ils cristallisent de la même façon, ne présentent aucune analogie.

Nous tirerons de ces faits cette importante conclusion, que l'isomorphisme est une loi qui rattache la similitude de la forme à la similitude de la composition, et que les corps isomorphes ont une constitution chimique analogue.

Quand les corps isomorphes sont cristallisés dans le système régulier, comme l'alun de chrome, l'alun de potasse, il n'y a pas de variation possible dans les angles, car tous les octaèdres réguliers et tous les cubes sont identiques. Il n'en est pas de même pour les autres systèmes, et c'est ce qui nous a fait ajouter, dans la définition de l'isomorphisme, que les

substances isomorphes étaient susceptibles de se remplacer, sans altérer *sensiblement* la valeur des angles.

Les carbonates de chaux, de protoxyde de fer, de protoyde de manganèse, de magnésie et de protoxyde de zinc, qu'on trouve cristallisés en rhomboèdres dans la nature, sont isomorphes, car ils sont susceptibles de se remplacer dans un même cristal. Les angles de ces rhomboèdres ne sont pas identiques, cependant la différence est si faible qu'on ne peut pas la distinguer au premier aspect et qu'il est nécessaire de recourir à l'emploi des goniomètres.

Ainsi, les angles de ces rhomboèdres sont :

pour le carbonate	de chaux	105° 5′
—	de fer	107°
—	de manganèse	107° 20′
—	de magnésie	107° 25′
—	de zinc	107° 40′.

C'est Gay-Lussac qui remarqua le premier qu'un cristal d'alun ordinaire, placé dans une dissolution d'alun d'ammoniaque, y grossissait en gardant sa forme.

Beudant constata plus tard d'autres faits analogues, et c'est Mitscherlich qui établit la loi de l'isomorphisme en faisant voir que le remplacement n'a lieu qu'entre les corps dont la forme cristalline est rigoureusement ou sensiblement la même.

L'isomorphisme rend les plus grands services pour la fixation de l'équivalent et de la formule des corps.

RÈGLES PRINCIPALES DES RÉACTIONS.

Beaucoup de circonstances interviennent dans les réactions.

96. 1° **Cohésion.** — Nous avons établi que les phénomènes chimiques n'ont lieu qu'au contact des corps; il suit de là que les réactions se feront d'autant mieux que le contact sera plus parfait.

Quand la cohésion est forte, comme dans un corps solide, les réactions ont lieu difficilement, et l'on cite comme de rares exceptions les solides qui réagissent l'un sur l'autre.

Tels sont la chaux et le sel ammoniac en poudre, qui dégagent du gaz ammoniac.

Quand on amène les corps à l'état gazeux et surtout à l'état liquide, l'action devient beaucoup plus active. Le soufre et le cuivre sont deux corps simples, qui ne réagissent pas à la température ordinaire, quelque intime que soit le mélange. Dès qu'on le chauffe de façon à fondre et à volatiliser le soufre, la combinaison a lieu avec une vive incandescence.

L'état liquide est, en conséquence, très-propre à développer les combinaisons, et les anciens chimistes, avaient déjà remarqué ce fait, car ils disaient : *Corpora non agunt nisi soluta.*

97. 2° **Dissolution.** — On comprend alors que la dissolution soit souvent mise à profit par les chimistes pour favoriser les combinaisons.

Quand on mélange du bicarbonate de soude et de l'acide tartrique en poudre, ces deux matières ne réagissent pas l'une sur l'autre, mais, dès qu'on les mouille avec de l'eau, elles se décomposent mutuellement et dégagent de l'acide carbonique. On utilise cette réaction pour produire l'eau de Seltz sur les tables.

LOIS DE BERTHOLLET.

98. Berthollet a montré qu'il est possible de prévoir les réactions qui se passent entre les acides, les bases et les sels, lorsqu'il peut se former un corps moins soluble ou plus volatil que les substances réagissantes.

Ce point important peut se résumer ainsi :

Toutes les fois qu'on place un acide, une base ou un sel en présence d'un autre sel, ces deux corps réagissent, s'il peut se former, soit un composé plus insoluble, soit un composé plus volatil que ceux que l'on a mis en présence.

Quelques exemples ne laisseront aucun doute sur ce point capital.

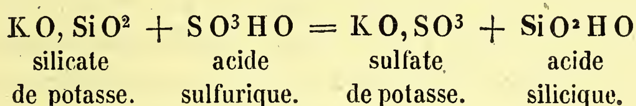
99. *Première loi.* — L'insolubilité, ou la solubilité moins

grande, détermine la réaction d'un acide, d'une base ou d'un sel sur un autre sel.

A. *Acide.* — L'acide silicique est insoluble dans l'eau : si nous versons de l'acide sulfurique dans une dissolution de silicate de potasse, l'acide sulfurique s'emparera de la potasse et l'acide silicique se précipitera.

On a cru pendant longtemps que cette réaction était due à ce que l'acide sulfurique était plus énergique que l'acide silicique, or cette raison n'est pas admissible, car nous allons voir (100) que, dans des circonstances physiques différentes, ce sera l'acide silicique qui chassera l'acide sulfurique.

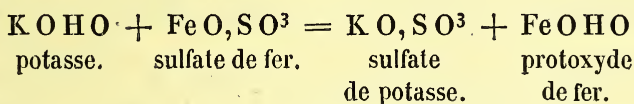
On exprime cette réaction par l'égalité :



$$KO,SiO^2 + SO^3HO = KO,SO^3 + SiO^2HO$$

silicate de potasse.	acide sulfurique.	sulfate de potasse.	acide silicique.

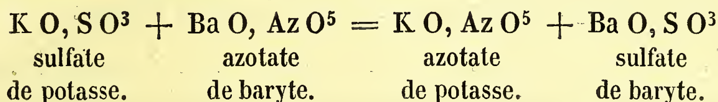
B. *Base.* Si l'on verse de la potasse (qui est soluble) dans un sel de fer qui contient une base insoluble, celle-ci se précipitera :



$$KOHO + FeO,SO^3 = KO,SO^3 + FeOHO$$

potasse.	sulfate de fer.	sulfate de potasse.	protoxyde de fer.

C. *Sel.* Le sulfate de potasse et l'azotate de baryte sont des sels solubles. Mis en présence, ils réagiront : le sulfate de baryte est insoluble ;



$$KO,SO^3 + BaO,AzO^5 = KO,AzO^5 + BaO,SO^3$$

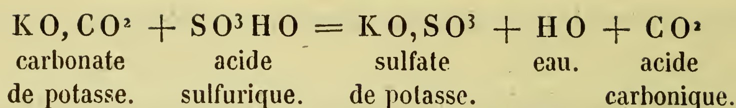
sulfate de potasse.	azotate de baryte.	azotate de potasse.	sulfate de baryte.

Cet échange des acides et des bases est connu sous le nom de *double décomposition.*

Donc, quand il peut se produire un corps dont la cohésion est plus forte que celle des substances en présence, la réaction a lieu.

100. *Deuxième loi.* — La volatilité détermine la réaction d'un acide, d'une base ou d'un sel sur un autre sel.

A. *Acide.* L'acide carbonique, étant plus volatil que l'acide sulfurique, est déplacé de ses sels par ce dernier :

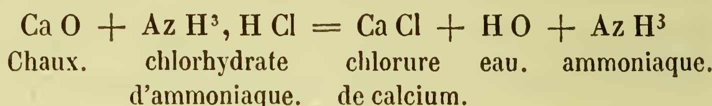


$$KO,CO^2 + SO^3HO = KO,SO^3 + HO + CO^2$$

carbonate de potasse. — acide sulfurique. — sulfate de potasse. — eau. — acide carbonique.

Par cette même raison, l'acide silicique, qui est tout à fait fixe, chasse, à la température du rouge, l'acide sulfurique des sulfates et s'unit à la base.

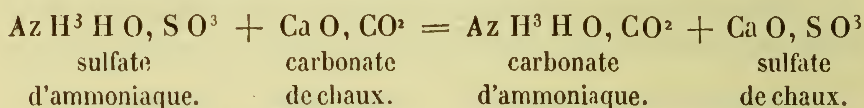
B *Base.* La chaux (base fixe) chasse l'ammoniaque (base volatile) de ses combinaisons :



$$CaO + AzH^3, HCl = CaCl + HO + AzH^3$$

Chaux. — chlorhydrate d'ammoniaque. — chlorure de calcium. — eau. — ammoniaque.

C. *Sel.* Le sulfate d'ammoniaque est peu volatil, le carbonate de chaux ne l'est pas du tout. Si on les met en présence, il en résulte du carbonate d'ammoniaque qui est le plus volatil des corps qui peuvent prendre naissance :



$$AzH^3HO, SO^3 + CaO, CO^2 = AzH^3HO, CO^2 + CaO, SO^3$$

sulfate d'ammoniaque. — carbonate de chaux. — carbonate d'ammoniaque. — sulfate de chaux.

En résumé, la réaction a lieu quand il peut se produire un corps dont la cohésion est plus forte ou plus faible que celle des corps en présence.

On verra (229 *bis* et 736) que ces réactions sont la conséquence logique du partage qui se produit entre les élements des composés qui réagissent les uns sur les autres.

101. *Loi des masses.* — Berthollet a fait intervenir aussi l'influence de la masse, pour expliquer certains phénomènes. Quand on a affaire à des corps à peu près également volatils ou solubles, c'est celui qui agit avec une masse plus grande qui déplace l'autre.

Une faible quantité de sulfure de potassium est décomposée par un courant longtemps prolongé d'acide carbonique, et l'acide sulfhydrique se dégage. Inversement, le carbonate de potasse en petite quantité, soumis à l'action d'un courant considérable d'acide sulfhydrique, est changé en sulfure de potassium, et l'acide carbonique se dégage.

La découverte de la dissociation (33 bis) permet aujourd'hui d'expliquer ces actions inverses. Soit le dernier cas que nous venons d'envisager : l'acide sulfhydrique, ayant déplacé une certaine quantité de gaz carbonique, celui-ci se trouve dans une atmosphère *saturée* de gaz sulfhydrique mais *vide* d'acide carbonique et alors il s'y diffuse en partie. Nous supposons que le courant d'acide sulfhydrique est continu, dès lors cette diffusion de l'acide carbonique s'y continuera et par suite la dissociation, tant qu'il restera du carbonate indécomposé, si le courant d'acide sulfhydrique est prolongé un temps suffisant.

102. 3° **Chaleur.** — La chaleur n'agit pas seulement par le changement qu'elle amène dans l'état du corps (33); elle intervient aussi par elle-même et tantôt elle favorise, tantôt elle détruit les combinaisons chimiques. Ce dernier effet arrive, en général, lorsqu'on exagère son action.

Le mercure, chauffé à l'air vers 350°, se recouvre d'une poudre rouge qui est l'oxyde de ce métal. Cet oxyde, porté à une température de 380° à 400°, se détruit et régénère le mercure et l'oxygène.

L'hydrogène et l'oxygène se combinent au rouge, l'eau se détruit déjà vers 1000°.

L'acide sulfurique qui attaque les carbonates avec violence est sans action sur le carbonate de potasse à —90°.

Nous avons déjà indiqué le rôle considérable que la chaleur joue dans les réactions chimiques. On y reviendra (102), (210).

103. 4° **Électricité.** — L'étincelle électrique, sorte de trait incandescent qui sillonne un mélange des gaz hydrogène et oxygène, les combine pour former de l'eau, tandis que l'étincelle, qui passe à travers le gaz ammoniac, le décompose en ses éléments, azote et hydrogène.

Il est à remarquer, au sujet de l'étincelle électrique, qu'elle agit d'ordinaire en raison de la température rouge qu'elle amène, mais elle paraît produire certains phénomènes spéciaux qu'on n'a pas réussi à obtenir par la chaleur seule. C'est ce qui arrive dans les deux exemples que nous venons

de citer, car la chaleur rouge combine l'oxygène et l'hydrogène et détruit le gaz ammoniac.

Le courant électrique est l'agent de décomposition par excellence. C'est à l'aide de cet agent que Davy est parvenu à retirer le potassium et le sodium de la potasse et de la soude, et c'est sur la décomposition des sels d'or, d'argent et de cuivre par la pile que sont fondés les arts, si répandus aujourd'hui, de la dorure, de l'argenture et de la galvanoplastie.

104. 5° **Lumière.** — La lumière agit comme la chaleur et l'étincelle électrique, mais avec une intensité beaucoup moindre.

Un rayon de soleil combine avec explosion le chlore et l'hydrogène. Il détruit, au contraire, le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent, déposés sur la feuille de papier du photographe, et laisse un résidu noir d'argent métallique.

105. 6° **Compression. Choc.** — La compression, le choc, favorisent souvent la destruction des corps. Le choc du fer sur le fulminate de mercure qui est introduit dans une capsule suffit pour le décomposer.

D'autres fois ils favorisent la combinaison. Quand on comprime brusquement un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent, comme lorsqu'on les chauffe ou qu'on y fait passer une étincelle électrique.

Ces actions ne sont dues encore qu'à la chaleur dégagée par suite de la violence du choc, car Aimé a fait descendre dans la Méditerranée un mélange d'hydrogène et d'oxygène à une profondeur telle qu'il était soumis à une pression de plusieurs centaines d'atmosphères, et il a retrouvé ces gaz tout à fait intacts. Comme la compression était très-lente, la chaleur, résultant de cette compression, se dissipait dans l'eau au fur et à mesure de sa production, et n'était pas suffisante pour porter le mélange à la température nécessaire à la combinaison.

106. 7° **Force catalytique.** — Tous ces faits se comprennent, s'analysent avec facilité : il n'en est plus de même des suivants.

Il est une substance qu'on nomme l'eau oxygénée. Quand on y fait tomber du platine en poudre, elle perd la moitié de l'oxygène qu'elle contient, et le platine, sans lequel la décomposition n'aurait pas lieu, n'en prend pas une trace.

Le chlorate de potasse dégage, par l'action de la chaleur, tout l'oxygène qu'il contient, et la température nécessaire est assez élevée. Il suffit d'ajouter au chlorate de potasse un peu d'oxyde de cuivre pour que la décomposition ait lieu à une température beaucoup plus basse ; or l'oxyde de cuivre ne se décompose pas par la chaleur et n'absorbe pas trace de l'oxygène dégagé. Sans lui, cependant, le dégagement d'oxygène n'aurait pas lieu.

Quand on place du platine à l'état très-poreux, qu'on nomme la *mousse* ou l'*éponge de platine,* dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent avec une vive détonation et l'on retrouve, après l'expérience, la quantité précise de platine qu'on avait employée.

Cette dernière réaction est susceptible d'être interprétée. L'expérience montre que les corps poreux condensent les gaz et que la mousse de platine, en particulier, est susceptible d'absorber dans ses pores d'énormes quantités d'oxygène et d'hydrogène. Cette condensation dégage une chaleur suffisante pour opérer la combinaison des deux gaz ; et ce qui montre que la chaleur est bien la cause déterminant le phénomène, c'est que la détonation du mélange d'oxygène et d'hydrogène n'a lieu que lorsque la mousse de platine a été portée au rouge.

Cette explication ne peut être admise pour les deux premières réactions, et jusqu'à ce jour on n'a pu en trouver une qui soit satisfaisante. On dit alors que le platine, l'oxyde de cuivre exercent une action de *présence*, et l'on rapporte ces faits à une force inconnue, nommée par Berzélius *force catalytique* (qui ne s'analyse pas). Ce nom ne nous éclaire en rien sur la nature des phénomènes, il s'emploie seulement dans le but de faciliter l'exposition des faits.

107. 8° **État naissant.** — On a remarqué que certains corps, qui ne s'unissent pas dans les conditions ordinaires, se com-

binent au contraire au moment précis où ils sortent des composés dans lesquels ils étaient engagés. L'azote et l'hydrogène ne s'unissent pas quand on fait rendre dans un vase ces deux gaz déjà préparés, tandis que si l'on attaque de l'étain par l'acide azotique étendu d'eau, il se produit simultanément de l'azote, et de l'hydrogène qui se combinent et forment de l'ammoniaque. On exprime ce fait en disant que l'azote et l'hydrogène, qui ne s'unissent pas directement, le font lorsqu'ils sont *à l'état naissant.*

Il nous semble que ce fait doit s'expliquer par le contact intime qui existe entre ces deux corps au moment où ils prennent naissance, à un état d'extrême division, dans les divers points de la liqueur.

MÉTALLOÏDES.

OXYGÈNE [1].

SYNONYMES : Air vital, air du feu, air déphlogistiqué.

O = 8 (par rapport à 1 d'hydrogène).

Propriété caractéristique et rôle chimique. L'oxygène rallume avec énergie une allumette presque éteinte; c'est le type des corps comburants.

État naturel. — L'oxygène est le corps le plus abondant de la nature. Il entre dans la constitution des végétaux et des animaux. La plupart des minéraux en contiennent, et il forme à lui seul le tiers, au moins, de la croûte terrestre. Son poids représente les huit neuvièmes du poids de l'eau, son volume est le cinquième du volume de l'air atmosphérique.

108. **Historique.** — L'oxygène a été découvert par Priestley, le 1er août 1774. Il l'obtint en soumettant à l'action de la chaleur du soleil, concentrée par une forte lentille, l'oxyde rouge de mercure, matière connue à cette époque sous le nom de *mercure précipité per se*, parce qu'elle se produit en chauffant le mercure seul au contact de l'air.

Nous verrons, lorsque nous nous occuperons de l'étude de la combustion, que divers expérimentateurs avaient soupçonné, entrevu même dans l'air, l'existence d'un principe particulier auquel seraient dus les phénomènes de combustion que produit l'air; mais aucun d'eux n'avait isolé et étudié ce gaz qui est l'oxygène.

Scheele, en Suède, trouva l'oxygène peu de temps après, sans avoir connaissance des travaux de Priestley.

Ce fait eut d'immenses résultats. Il conduisit immédiatement Lavoisier à la découverte de la composition de l'air, à

[1] Nous suivons l'ordre du programme d'admission à l'École polytechnique. L'ordre des familles naturelles de M. Dumas en sera rompu, mais nous insisterons sur ce sujet à la fin de ces leçons.

l'explication des phénomènes de l'acidification et de l'oxydation des corps, et à la théorie exacte de la combustion et de la respiration.

109. **Propriétés physiques.** — L'oxygène ne présente ni odeur, ni saveur, ni couleur.

Sa densité, rapportée à celle de l'air prise pour unité, est 1,1056. Un litre d'oxygène pèse $1^{gr},429$ à la température de 0° et sous la pression de $0^{m}76$, un litre d'air pesant dans les mêmes circonstances $1^{gr},293$. On a en effet : $1^{gr},293 \times 1,1056 = 1^{gr},429$.

On nomme ces conditions de température et de pression les *circonstances normales ;* c'est à elles qu'on ramène les volumes et les densités des gaz. Si la densité d'un gaz, c'est-à-dire si le rapport entre le poids d'un certain volume de ce gaz et le poids du même volume d'air, restait identique avec les variations de température et de pression, on pourrait déterminer sa densité à une température où à une pression quelconques; or ce rapport varie d'une façon notable, surtout lorsque les gaz sont facilement liquéfiables. C'est pourquoi l'on rapporte toujours les densités des gaz à une pression et à une températures uniformes.

L'oxygène est le gaz qui réfracte le moins la lumière. Il devient magnétique quand on le place entre des aimants.

Sa solubilité dans l'eau et dans les autres liquides est très-faible. A 0°, son coefficient de solubilité dans l'eau est 0,041, ce qui veut dire qu'un litre d'eau dissout 41^{cc} d'oxygène [1].

C'est un gaz *permanent,* c'est-à-dire un gaz qu'on n'est pas parvenu à liquéfier et à solidifier par la compression la plus énergique réunie au froid le plus intense.

Ces deux propriétés sont corrélatives : les gaz peu solubles dans l'eau sont permanents ou difficiles à liquéfier, et les gaz très-solubles se liquéfient facilement.

110. **Propriétés chimiques.** — L'oxygène est éminemment propre à faire brûler les autres corps. Si l'on plonge dans une éprouvette, pleine de gaz oxygène, une allumette presque étein-

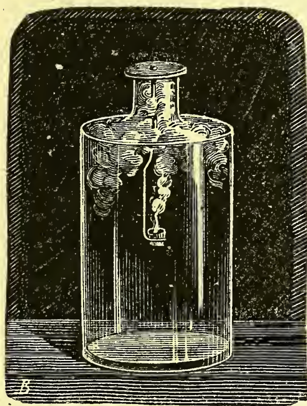
[1] Voyez, à l'histoire de l'eau, des détails sur ce point.

te, elle se rallume avec vivacité et continue à brûler avec éclat.

Ce caractère est celui auquel on a toujours recours pour reconnaître l'oxygène. Le dégagement de chaleur et de lumière est produit par la combinaison de l'oxygène avec le charbon et l'hydrogène de l'allumette.

On met d'ordinaire en évidence cette propriété de l'oxygène au moyen des corps suivants :

1° *Soufre.* On chauffe du soufre dans une petite coupelle en terre jusqu'à ce qu'il s'enflamme, puis on introduit cette coupelle dans un flacon à large goulot, rempli d'oxygène, au moyen d'un fil de fer recourbé en anneau qui la soutient et qui est fixé par l'autre extrémité à un bouchon ou à une plaque de tôle reposant sur le col du flacon (*fig.* 29).



(Fig. 29.)

La combustion du soufre s'active, la flamme s'allonge et devient d'un beau bleu.

Le soufre étant un métalloïde, donne, en brûlant, un acide, l'acide sulfureux.

2° *Charbon.* On introduit dans un flacon plein d'oxygène un morceau de fusain ou un fragment de charbon de bois, taillé en cône dont on a enflammé la pointe; ce charbon repose sur une coupelle ou bien il est suspendu dans le vase. La combustion devient plus énergique, et le charbon disparaît en totalité au bout de quelques instants, si le flacon est assez grand.

C'est encore un acide, l'acide carbonique, qui est le résultat de cette combustion.

3° *Phosphore.* Les mêmes phénomènes généraux se reproduisent si l'on introduit dans l'oxygène, par le même moyen, un fragment de phosphore enflammé. Seulement, la combustion s'accompagne d'un éclat tellement vif, que l'œil le supporte avec peine (*fig.* 30).

Cette lumière éblouissante est due à la formation d'un acide solide et blanc, l'acide phosphorique, qui se répand en fu-

mées dans le flacon; bientôt ces fumées deviennent si abondantes qu'elles en obscurcissent l'atmosphère.



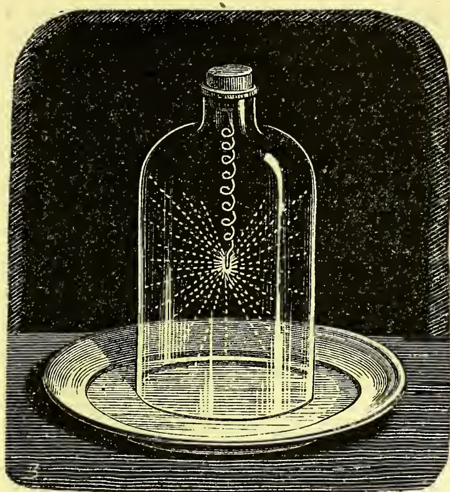
(Fig. 30.)

On constate qu'il se forme des acides pendant ces combustions en versant de la teinture de tournesol dans les flacons, quand l'action est terminée : cette matière colorante rougit aussitôt. L'acide phosphorique lui communique la teinte rouge jaunâtre dite : *rouge pelure d'oignon*, qui est l'indice d'un acide fort. L'acide carbonique lui donne la couleur *vineuse*, caractère des acides faibles. L'acide sulfureux se montre intermédiaire par son acidité entre les deux autres, on aura soin d'introduire dans le flacon, où il s'est produit, beaucoup de teinture de tournesol, parce que cet acide possède une propriété spéciale, celle de décolorer les matières organiques.

Les métaux brûlent également dans l'oxygène, mais on obtient des bases ou des oxydes indifférents. Le potassium fournit la potasse, type des alcalis; le magnésium produit une base moins forte, la magnésie ; le fer donne l'oxyde Fe^3O^4 qui ne jouit pas des propriétés acides.

4° *Magnésium*. Le magnésium brûle très-aisément et très-énergiquement dans l'oxygène. Il suffit de prendre un fil ou un faisceau de fils de ce métal, d'en chauffer l'extrémité dans la flamme d'une bougie et de l'introduire dans un flacon d'oxygène. Le métal s'embrase violemment et produit une flamme violacée dont l'éclat est éblouissant.

5° *Fer*. La combustion du fer est aussi très-brillante. Pour la réaliser , on chauffe au rouge un ressort de montre, et on le laisse refroidir lentement (on le recuit, pour se servir du terme usité). Ce ressort est devenu maniable ; on en forme une spirale, en l'enroulant sur un tube en verre de petit calibre, on épointe avec des ciseaux une de ses extrémités, on fait pénétrer cette pointe dans un petit fragment d'amadou, et on fixe



(Fig. 31.)

l'autre extrémité dans un bouchon. On enflamme l'amadou et on plonge la spirale dans une cloche pleine d'oxygène reposant sur une assiette dans de l'eau (*fig.* 31).

L'amadou brûlant échauffe le fer qui prend feu. La combustion se propage de proche en proche, en jetant de vives étincelles, et en produisant une chaleur assez intense pour que l'oxyde $Fe^3 O^4$ fonde, se rassemble en gouttes au pied de la spirale, se détache à l'état liquide, traverse l'eau et vienne s'incruster profondément dans la porcelaine.

111. **Combustion vive.** — Il résulte de ces expériences que les corps métalliques et non métalliques ont la propriété de s'unir à l'oxygène en produisant des phénomènes calorifiques et lumineux.

Nous sommes, chaque jour, témoins de phénomènes analogues s'effectuant dans l'air. La cause en est la même, car la combustion n'a lieu, dans l'atmosphère, qu'en raison de l'oxygène qu'il renferme, et si elle est moins vive, c'est parce que l'oxygène est délayé dans de l'azote. Le mot *combustion* est donc synonyme du mot *oxydation*, mais nous allons faire voir que cette expression doit s'entendre dans un sens plus large.

112. **Combustion lente.** — L'oxydation des corps ne s'accompagne pas toujours du phénomène de l'incandescence. Ainsi, quand le fer se rouille à l'air, on ne remarque aucun dégagement de lumière et même de chaleur, et cependant il se forme du sesquioxyde de fer, corps plus oxygéné que l'oxyde, $Fe^3 O^4$, qui résulte de la combustion du fer dans l'oxygène. Il se dégage de la chaleur dans cette circonstance, mais elle se dissipe à mesure qu'elle se produit, en raison de la lenteur de l'oxydation, et, par suite, elle ne devient pas appréciable. Jetez

des feuilles dans le feu, elles brûlent rapidement en fournissant un peu de cendre pour tout résidu. Les feuilles mortes qui jonchent le sol à l'automne disparaissent peu à peu, brûlées lentement par l'oxygène de l'air, et laissent aussi quelques traces de cendre. Les deux actions sont du même ordre, il n'y a de différence que dans la durée. On exprime cette analogie générale et cette différence dans la rapidité de l'action, en désignant ces derniers phénomènes d'oxydation par le nom de *combustion lente.*

113. **Respiration.** — La respiration des animaux est un phénomène de combustion analogue aux actions lentes dont nous venons parler. C'est encore Lavoisier qui a donné la théorie de la respiration animale, car il a dit : « La respiration n'est qu'une combustion lente de carbone et d'hydrogène qui est semblable en tout à ce qui s'opère dans une lampe ou dans une bougie allumée, et sous ce point de vue les animaux qui respirent sont de véritables corps combustibles qui brûlent et se consument. »

« Dans la respiration comme dans la combustion, c'est l'air de l'atmosphère qui fournit l'oxygène et la calorique; mais comme dans la respiration c'est la substance même de l'animal, c'est le sang qui fournit le combustible. Si les animaux ne réparaient pas habituellement par les aliments ce qu'ils perdent par la respiration, l'huile manquerait bientôt à la lampe, et l'animal périrait comme une lampe s'éteint lorsqu'elle manque de nourriture. »

Les aliments ingérés subissent dans le tube digestif un travail qui les rend assimilables par le sang. Les aliments transformés sont transportés par le sang dans les divers organes, mais ils ne peuvent être aptes à produire la nutrition qu'autant qu'ils ont subi dans le sang le contact de l'oxygène.

Cette rencontre entre le sang et l'air a lieu chez l'homme et chez les animaux supérieurs dans un appareil nommé le *poumon*, organe formé par une infinité de cellules dans lesquelles le sang se divise. Les parois des poumons sont très-minces et douées d'une perméabilité très-grande pour les gaz ; l'air traverse ces parois et s'infiltre dans le sang. En même temps

la vapeur d'eau et l'acide carboniqne, produits par la combustion des aliments au moyen de l'oxygène, s'échappent du sang à travers ces membranes, de sorte que le phénomène respiratoire consiste en un échange de gaz opéré dans le poumon.

L'oxygène absorbé par le sang ne se dissout pas simplement dans ce liquide, car la quantité, que l'analyse y décèle, est supérieure à celle qui s'y trouverait d'après la connaissance que l'on a de la solubilité de ce gaz dans le sérum du sang. D'ailleurs, si l'oxygène était dissous dans le sang, la proportion de ce gaz varierait avec la pression; or il n'en est rien, la fixation de l'oxygène ne va pas en augmentant lorsque l'on fait respirer un animal dans de l'air renfermant plus d'oxygène que l'air ordinaire, et, d'autre part, le sang des habitants des plateaux élevés de l'Asie et de l'Amérique n'est pas moins riche en oxygène que le nôtre, quoique la pression atmosphérique s'abaisse en certains points à n'être que moitié environ de celle qu'on supporte au niveau des mers. Il existe dans le sang une foule de petits globules; tout porte à penser que l'oxygène forme avec ces globules une combinaison très-peu stable. Le sang, chargé d'oxygène et dénué d'acide carbonique, qui sort du poumon possède une teinte vermeille : c'est le sang *artériel.* Ce sang, en parcourant le corps, s'appauvrit en oxygène et s'enrichit en acide carbonique par son trajet à travers les capillaires, et il revient au poumon sous forme d'un liquide brun qui constitue le sang *veineux.* La combustion se passe donc dans les profondeurs du corps et non dans les poumons : c'est un point capital, laissé dans le doute par Lavoisier, énoncé par Lagrange, démontré par W. Edwards et par Spallanzani.

L'oxygène est le seul gaz qui puisse produire la respiration d'une manière durable. L'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique, etc., ne sont pas délétères, mais ils produisent l'asphyxie en supprimant l'arrivée de l'oxygène.

Le mécanisme de ce phénomène, examiné d'une manière générale, est donc très-simple. Le *sang veineux* arrive aux poumons chargé d'acide carbonique et possédant une teinte noire. L'oxygène de l'air s'y dissout à travers les membranes des capillaires sanguins, déplace l'acide carbonique qui est exhalé dans

l'air, et le sang prend une teinte vermeille. Ce sang, dit *sang artériel*, retourne au cœur, puis dans les diverses parties du corps où il éprouve l'action comburante de l'oxygène qu'il a dissous et où il se recharge d'acide carbonique.

On rend manifeste le dégagement d'acide carbonique en insufflant de l'air sortant des poumons, dans de l'eau de chaux, par le moyen d'un tube de verre. La liqueur se trouble aussitôt et dépose bientôt un abondant précipité de carbonate de chaux.

Un homme de moyenne taille brûle environ 12 grammes de carbone à l'heure. Ces 12 grammes exigent 32 grammes ou 22 litres 4 d'oxygène, ce qui fait 537 litres par 24 heures.

114. **Combustion en général.** — L'oxygène n'est pas le seul corps qui fasse brûler les autres.

Les autres métalloïdes et surtout le chlore, le soufre, partagent avec lui cette propriété et donnent des chlorures, des sulfures, dans les conditions où l'oxygène fournit des oxydes. On a étendu le sens du mot *combustion*, et on l'a rendu, pour ainsi dire, synonyme du mot *combinaison*, cependant on s'en sert d'ordinaire dans l'acception restreinte d'*oxydation*.

Nous distinguerons, en conséquence, les corps *comburants*, qui font brûler les autres, et les corps *combustibles*, qui brûlent en présence des premiers. Il n'y a pas de distinction tranchée entre ces deux classes de corps, ce n'est qu'une propriété relative; tel corps est combustible par rapport à un second, et comburant par rapport à un troisième. Le chlore et l'oxygène sont les comburants par excellence, le brome, le soufre, viennent après : combustibles vis-à-vis de l'oxygène et du chlore, ils sont comburants vis-à-vis des autres.

Les métalloïdes suivent, de sorte que les métalloïdes (éléments électro-négatifs) sont comburants, et que les métaux (éléments électro-positifs) sont combustibles[1].

Néanmoins il est important de comprendre que ces deux expressions, *combustibles*, *comburants* sont tout à fait conventionnelles et ont pour but d'expliquer la combustion telle qu'on la réalise d'ordinaire. Si c'est du charbon, du coke,

[1] Voir, à l'article *Combustion*, de plus amples détails sur ce sujet.

c'est-à-dire un corps solide, il est en repos et devient incandescent, tandis que l'oxygène ou l'air forment alentour un bain étendu, agité, qui n'est pas porté au rouge. S'il s'agit d'une flamme gazeuse, le composé hydrogéné et carboné forme, au sortir de la mèche ou du bec, un jet fin, qui est brillant tandis que l'oxygène ou l'air produisent une nappe qui est entraînée par le courant sans devenir lumineuse. Donc, dans ces deux cas, c'est le carbone et l'hydrogène qui, étant rouges, paraissent brûler : de là le nom de *combustibles,* sous lequel on les désigne. On peut produire une apparence inverse en faisant arriver par un tube effilé de l'oxygène dans une atmosphère hydrogénée ou carburée, et alors c'est l'oxygène qui paraît brûler. Il est clair que dans l'un et l'autre cas il se forme les mêmes combinaisons chimiques accompagnées de chaleur et de lumière et, par suite, il est sans portée de discuter au fond si c'est l'oxygène ou bien l'hydrogène et le carbone qui représentent le comburant et le combustible.

115. **Équivalent de l'oxygène.** — L'équivalent de l'oxygène est représenté par 8, parce que c'est la quantité d'oxygène qui s'unit à 1 d'hydrogène, pour former l'eau ou protoxyde d'hydrogène.

Il a été déterminé par divers moyens, et notamment par la synthèse de l'eau au moyen de l'oxyde de cuivre.

PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE.

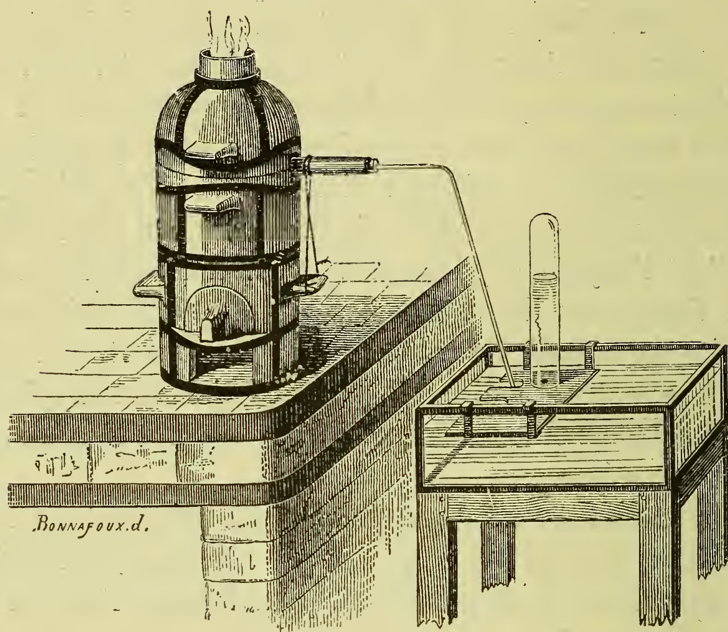
Il existe un grand nombre de combinaisons oxygénées qui peuvent abandonner la totalité ou une grande partie de l'oxygène qu'elles contiennent.

On emploie presque exclusivement aujourd'hui un minéral assez commun, le bioxyde de manganèse, et une substance artificielle, le chlorate de potasse.

On retire l'oxygène du bioxyde de manganèse par deux procédés distincts.

116. **Oxygène par la calcination du bioxyde de manganèse.** — On réduit le bioxyde en poudre dans un mortier

métallique, et on en remplit aux $\frac{2}{3}$ une cornue en grès. On essuie le col avec du papier brouillard, on y adapte un bouchon traversé à frottement par un tube deux fois recourbé, et on place la cornue dans un fourneau à réverbère, où on la consolide au moyen d'un fil de fer (*fig.* 32).



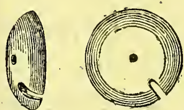
(Fig. 32.)

Le fourneau à réverbère est composé de trois parties. La partie inférieure, le *fourneau* proprement dit, est divisée par la grille en deux compartiments, le *cendrier* en bas, le *foyer* en haut. La partie médiane est le *laboratoire;* c'est là que se passe le travail, car la panse de la cornue s'y trouve suspendue. Le col de la cornue passe dans une ouverture circulaire, ménagée à moitié dans le laboratoire, et à moitié dans la troisième partie du fourneau nommée *le réverbère* ou *le dôme.*

Le tube abducteur se rend dans une cuve à eau, c'est-à-dire, dans un grand vase en bois doublé de plomb, où l'on peut remplir commodément les flacons en les retournant dans la masse d'eau considérable que contient ce vase.

Le tube abducteur arrive, sous une planchette maintenue

par des attaches, dans les couches d'eau supérieures. Des entailles ont été faites sur les côtés, pour que le tube abducteur puisse passer au-dessous de la planchette, qui est évidée, comme le têt que nous allons décrire, et percée d'un trou par lequel le gaz se dégage. On recueille celui-ci dans des flacons ordinaires ou dans des tubes en verre cylindriques, fermés par un bout qu'on nomme des *éprouvettes*. Ces vases sont remplis d'eau.



(Fig. 33.)

Quand on ne prépare que de petites quantités de gaz, on remplace la cuve par une capsule en verre ou par une terrine.

La partie recourbée qui termine le tube abducteur pénètre par une ouverture latérale dans une petite capsule en terre, qu'on nomme un *têt à gaz* (*fig.* 33); le gaz s'échappe par une seconde ouverture ménagée sur le têt. L'éprouvette se place sur le têt.

On n'entoure pas la cornue de charbons rouges, car elle se briserait. On place sur la grille quelques charbons allumés, et on remplit le fourneau de charbons froids qui, s'allumant de proche en proche, échauffent la cornue avec lenteur.

Aussitôt que la température s'élève, l'air contenu dans l'appareil se dilate, et il s'en échappe des bulles à travers l'eau de la terrine; si ce dégagement n'a pas lieu, c'est que l'appareil ferme mal, et il faut immédiatement chercher le point où la fuite existe et la fermer, sans quoi tout l'oxygène s'échapperait par cette ouverture. Elle est, d'ordinaire, entre le bouchon et le col de la cornue, ou entre le bouchon et le tube abducteur. Le dégagement commence dès que la cornue est portée au rouge. On laisse perdre environ les deux premiers litres de gaz, parce qu'ils sont presque exclusivement formés de l'air qui remplissait l'appareil, et on recueille ensuite.

L'oxygène est d'abord trouble, parce qu'il est mêlé d'une certaine quantité de vapeur d'eau qui se condense, sous forme de brouillard, avant de disparaître dans l'eau du vase. On ajoute, par le dôme de la cornue, des charbons

froids qui s'allument avant d'être descendus à la hauteur de la cornue, et on entretient le feu tant que le dégagement continue.

On doit toujours enlever le tube abducteur avant de retirer les charbons du fourneau, parce que le refroidissement amène une diminution dans le volume de l'air de l'appareil et que l'eau de la terrine remonterait dans la cornue et la ferait éclater.

Il reste dans la cornue un oxyde brun rougeâtre de manganèse, renfermant seulement les deux tiers de l'oxygène contenu dans le bioxyde. Par suite, ce corps a perdu, sous l'influence de la chaleur, le tiers de l'oxygène qu'il contenait.

117. Quelques calculs très-simples vont permettre de trouver la formule de l'oxyde de manganèse dont on a fait usage, celle de l'oxyde qui reste, et la réaction qui s'est passée.

1° L'analyse montre que le bioxyde de manganèse contient :

63,28	de manganèse
36,72	d'oxygène
100,00	

L'équivalent du manganèse est 27,5.

Puisque tous les composés chimiques sont formés par un certain nombre d'équivalents des corps qui les constituent, en divisant 63,28 par l'équivalent du manganèse et 36,72 par l'équivalent de l'oxygène, les quotients seront entre eux dans le rapport du nombre des équivalents de manganèse et d'oxygène qui sont dans cet oxyde de manganèse :

$$\frac{63,28}{27,50} = 2,30$$

$$\text{et } \frac{36,72}{8} = 4,60.$$

Le rapport entre 2,30 et 4,60, étant le rapport de 1 à 2, les équivalents du manganèse et de l'oxygène sont entre eux comme 1 : 2, et la formule la plus simple de cet oxyde est $Mn\,O^2$.

A l'étude des métaux, on verra les raisons particulières qui font préférer cette formule aux formules multiples.

2° L'oxyde résidu a pour composition centésimale :

72,11	de manganèse
27,89	d'oxygène
100,00.	

Or

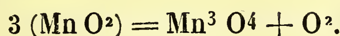
$$\frac{72,11}{27,50} = 2,62$$

$$\frac{27,89}{8} = 3,49,$$

ce rapport de 2,62 à 3,49 étant le rapport de 1 à 1,33, la formule de cet oxyde est $Mn\,O^{1,33}$ O ou $Mn\,\frac{4}{3}$.

3° *Explication de la réaction.*

Afin de n'avoir pas de nombres fractionnaires, multiplions la formule $Mn\,O^{\frac{4}{3}}$ par 3, ce qui ne change en rien le rapport de l'oxygène et du manganèse, et, pour que la formule du bioxyde de manganèse lui reste comparable, triplons-la également, il vient :



$$3\,(Mn\,O^2) = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

4° On aura la quantité de gaz fournie par 1 kilogramme de bioxyde, en remplaçant, dans l'égalité précédente, les symboles par les poids qu'ils représentent.

L'équivalent du bioxyde de manganèse est 43,5 formé de :

Manganèse	27,5
Oxygène	16,0
	43,5

Le triple de ce nombre est 130,5.

Si 130,5 de bioxyde de manganèse fournissent 16 d'oxygène, la quantité de gaz fournie par 1 de bioxyde sera donnée par la proportion :

$$\frac{130^{k},5}{1^{k}} = \frac{16^{k}}{x} \text{ d'où } x = 122^{gr}.$$

5° L'évaluation, en litres, de ce gaz se fait sans difficulté,

en prenant le quotient de 122 par 1,429, qui est le poids du litre d'oxygène :

$$\frac{122}{1,429} = 85^{\text{lit.}},4$$

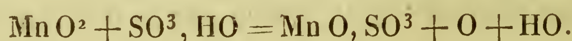
118. L'oxygène n'est pas pur, parce que le bioxyde renferme souvent des azotates et des carbonates, notamment du carbonate de chaux. Les azotates y sont toujours en petite quantité; ils se décomposent et fournissent de l'azote dont l'oxygène contient 3 pour 100 au maximum. Les carbonates y sont souvent en proportions assez fortes pour que le pouvoir comburant de l'oxygène soit notablement diminué par le gaz carbonique dégagé par l'action de la chaleur sur ces sels. On évite sa présence à l'aide de deux moyens : ou bien on traite le bioxyde de manganèse par de l'eau chargée d'acide chlorhydrique qui chasse l'acide carbonique en formant un chlorure soluble que des lavages à l'eau séparent du bioxyde de manganèse, ou bien on emploie le bioxyde de manganèse impur, et on dirige le gaz oxygène qui se produit, dans un flacon renfermant une dissolution de potasse, et on le recueille au sortir de ce vase. Dans ce cas, si le courant est assez lent, tout l'acide carbonique reste dans la potasse, sous forme de carbonate, et l'oxygène se dégage pur.

L'oxygène, préparé par ce procédé, ne revient pas à plus de 4 francs le mètre cube.

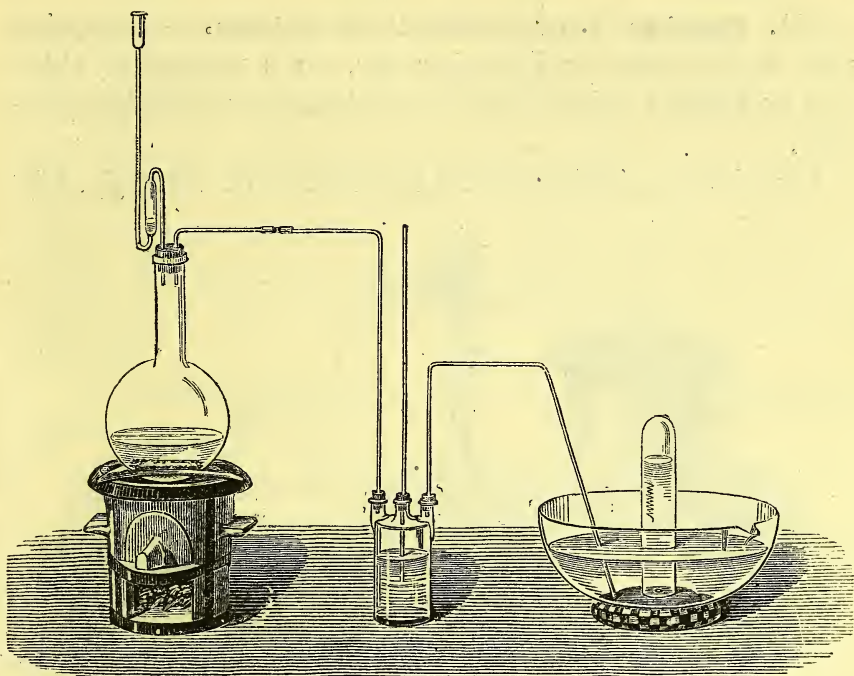
119. **Oxygène par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.** — Lorsqu'on traite le bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique concentré, il abandonne une portion d'oxygène plus considérable que dans sa calcination (*fig.* 34).

Le bioxyde de manganèse est un oxyde qui ne se combine ni aux acides, ni aux bases. Lorsqu'on le chauffe avec un acide énergique comme l'acide sulfurique, il se décompose en protoxyde de manganèse, qui, ayant la propriété de s'unir aux acides, forme du sulfate de protoxyde de manganèse, et en oxygène qui se dégage.

La réaction s'exprime par l'égalité suivante :



$$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3 + O + HO.$$



(Fig. 34.)

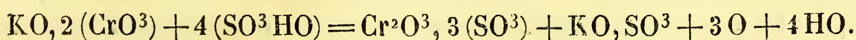
qui montre que ce n'est pas le tiers de l'oxygène qu'on recueille, mais la moitié. Malgré cet avantage, il est rare qu'on emploie ce procédé, parce que la réaction est lente, que l'appareil est en verre, et que le ballon est exposé à se briser par suite de la température assez élevée à laquelle il faut le chauffer, et surtout de l'adhérence du bioxyde au fond de ce vase.

1 kilogr. de bioxyde de manganèse fournit 183 gr. d'oxygène, ou environ 128 litres.

Il convient de faire suivre le ballon d'un flacon laveur contenant de la potasse, qui retient l'acide carbonique.

120. **Oxygène par le bichromate de potasse.** — Plusieurs sels se décomposent, comme le bioxyde de manganèse, par l'action de l'acide sulfurique. On prépare quelquefois l'oxygène par l'action réciproque de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, qui fournit par kilogramme 112 litres d'oxygène.

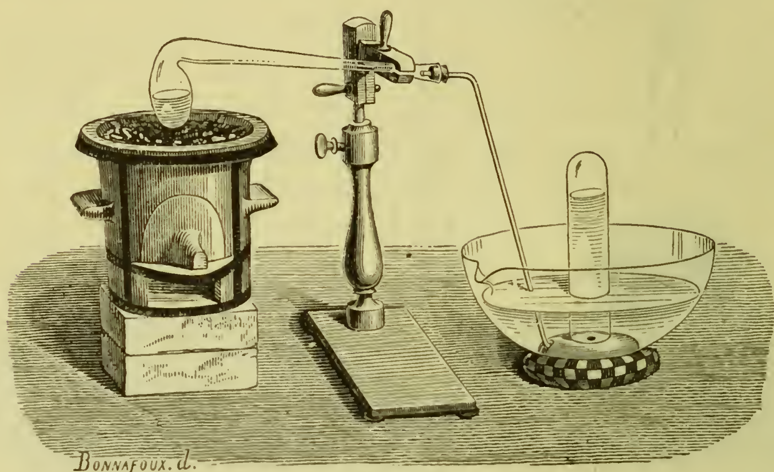
L'équation suivante rend compte de cette production :



$$KO, 2(CrO^3) + 4(SO^3HO) = Cr^2O^3, 3(SO^3) + KO, SO^3 + 3O + 4HO.$$

121. **Oxygène par le chlorate de potasse.** — Lorsqu'on veut se procurer de l'oxygène pur, on a recours au chlorate de potasse qui en fournit rapidement de grandes quantités.

L'expérience s'exécute dans une cornue en verre (*fig.* 35),



(Fig. 35.)

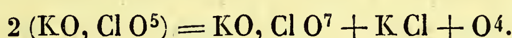
qu'on choisit aussi peu fusible que possible; on y adapte un tube qui conduit le gaz sur la cuve à eau, et l'on a soin de l'incliner un peu en avant pour qu'une petite quantité d'eau, retenue mécaniquement entre les lamelles cristallines du chlorate de potasse, qui est vaporisée dans le col de la cornue et qui s'y condense en gouttelettes, ne puisse pas y retomber et la briser.

On évite encore mieux ce danger en faisant usage de chlorate fondu, ce qui est d'ailleurs nécessaire lorsqu'on veut obtenir de l'oxygène sec. Dans ce cas, on recueille le gaz sur la cuve à mercure.

La chaleur commence par fondre le chlorate en un liquide très-limpide; bientôt celui-ci se trouble parce que de tous ses points s'échappent des bulles de gaz. Au bout d'un certain temps la matière s'épaissit, parce que tout l'oxygène produit ne s'est pas dégagé, et qu'une partie s'est fixée sur le chlorate non décomposé pour le changer en un sel moins fusible, le perchlorate de potasse. Il faut activer le feu à ce moment et

chauffer la cornue, surtout par les côtés, pour fondre la croûte du perchlorate. Sans cette précaution, le fond de la cornue, ramolli par la chaleur, se percerait sous l'influence de la pression, et le chlorate de potasse se répandrait sur les charbons en produisant une déflagration tellement vive que l'opérateur risquerait d'être blessé. Si l'on chauffe convenablement, le dégagement d'oxygène continue et il ne s'arrête plus que lorsque tout le chlorate est changé en chlorure de potassium.

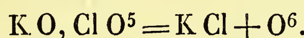
Les égalités suivantes rendent compte de cette décomposition :



$$2\,(KO, Cl\,O^5) = KO, Cl\,O^7 + K\,Cl + O^4.$$

On voit qu'à ce moment le tiers de l'oxygène seulement s'est dégagé.

Réaction finale :



$$K\,O, Cl\,O^5 = K\,Cl + O^6.$$

Un kilogramme de chlorate de potasse fournit 392 grammes d'oxygène, soit 274 litres. En effet :

K	=	39,0
O	=	8,0
Cl	=	35,5
O^5	=	40,0
KO,ClO^5	=	122,5

Ces 122gr, 5 dégageant 48gr d'oxygène, on a :

$$\frac{122,5}{1} = \frac{48}{x} \text{ d'où } x = 0^k,392.$$

1 kilogramme fournit donc 392 grammes d'oxygène, ou

$$\frac{392}{1,429} = 274 \text{ litres.}$$

Souvent on s'arrête, dans les laboratoires, au moment où le perchlorate est formé, parce que ce résidu sert à préparer l'acide perchlorique.

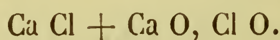
Ce procédé s'emploie toujours, quand on a besoin d'oxygène pour les analyses. On n'opère que sur 20 à 30 grammes de chlorate. On obtient 3 à 4 litres d'oxygène, si l'on s'arrête au moment où la matière s'épaissit.

Depuis quelques années, on a pris l'habitude d'ajouter au chlorate de potasse de l'oxyde de cuivre, du sesquioxyde de fer, de l'oxyde rouge de manganèse ou du bioxyde de manganèse, qui ne se décomposent pas, mais qui jouissent de la propriété, non encore expliquée, de faciliter la décomposition du chlorate; car, dans ces conditions, le dégagement d'oxygène commence avant que le chlorate n'entre en fusion. C'est une action dite de présence; avec $\frac{1}{200}$ de sesquioxyde de fer, la réaction est très-vive; avec $\frac{1}{30}$, elle est tellement brusque que la matière devient incandescente et qu'il peut en résulter une explosion. Il est rationnel d'admettre que ces composés se suroxydent d'abord, et qu'à une température un peu plus élevée ils perdent l'oxygène qu'ils avaient fixé. En effet, si l'on jette une pincée de bioxyde de manganèse dans du chlorate de potasse simplement fondu dans une capsule de porcelaine, il s'oxyde d'abord, car on voit le chlorate fondu se colorer en rouge par suite de la formation du permanganate de potasse, $KO\ Mn^2O^7$. Nous verrons un peu plus bas que la baryte se comporte de cette façon sous l'influence de l'oxygène.

L'oxygène est quelquefois mêlé de chlore dans ces conditions.

L'opération se fait sans danger si l'on emploie des poids égaux de chlorate et d'oxyde étranger. Il vaut mieux se servir, pour délayer le chlorate, de l'oxyde rouge de manganèse qui est sans valeur et qui ne dégage pas d'azote et d'acide carbonique, comme cela se présente souvent avec le bioxyde de manganèse.

122. On peut aussi préparer l'oxygène avec une matière très-commune, nommée le chlorure de chaux, qui est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux,



$$Ca\,Cl + Ca\,O,\ Cl\,O.$$

On fait une solution de ce composé, et on la chauffe vers 40° avec quelques gouttes d'une solution d'un sel de cobalt.

Il se dégage de grandes quantités d'oxygène. Lorsque la matière est épuisée, on laisse reposer le liquide : le cobalt, qui s'est changé en sesquioxyde, se précipite. On enlève la solution et on en rajoute de la nouvelle qui dégagera son oxygène en présence de l'oxyde de cobalt lequel peut servir indéfiniment. Le sesquioxyde de cobalt paraît se changer dans cette opération en un suroxyde qui se détruit au fur et à mesure de sa formation.

Ce moyen repose donc sur le même principe que la préparation par le chlorate de potasse additionné d'une faible proportion d'oxyde étranger.

Il existe une foule d'autres moyens de préparer l'oxygène. Parmi ces divers procédés indiquons la calcination modérée des oxydes des métaux de la dernière section, tels que AgO, HgO, des suroxydes PbO^2, BaO^2, des nitrates KO, AzO^5, NaO, AzO^5; la décomposition de l'eau par le chlore et l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de plomb ou sur le permanganate de potasse. Plusieurs seraient peut-être susceptibles de fournir ce gaz avec économie : telle est la calcination du sulfate de zinc, sel qui se trouve en grande quantité dans le commerce, parce qu'il est le résidu des piles de Bunsen, de Daniel, etc., et qui n'a pas encore reçu d'application. Ce corps se détruit à une température voisine de celle à laquelle se décompose le bioxyde de manganèse; il fournit dans cette circonstance de l'oxyde de zinc qui reste dans la cornue, de l'oxygène, et du gaz acide sulfureux qui pourrait être absorbé par une solution alcaline pour former du sulfite et de l'hyposulfite qui ont quelques emplois industriels.

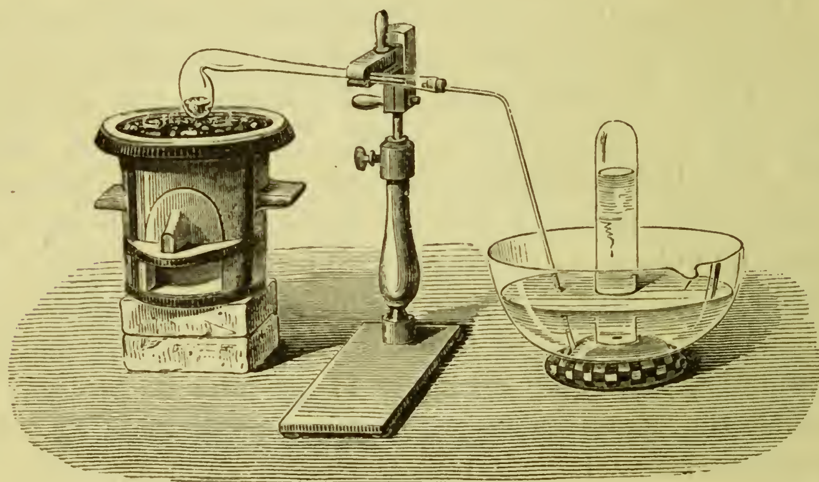
Parmi ces moyens il en est qui reviennent à puiser l'oxygène dans l'air, ce qui leur donne un intérêt tout spécial et les rend susceptibles d'applications importantes dans l'avenir.

123. **Extraction de l'oxygène de l'air.** — L'air contient des masses énormes d'oxygène simplement mélangées à l'azote, et il semble dès lors naturel d'aller chercher l'oxygène dans l'air. C'est ce qu'en effet l'on a cherché à faire; mais, malgré beaucoup d'efforts, on n'est pas encore parvenu à extraire couramment, d'une façon économique, l'oxygène de l'air, parce que

l'azote a des affinités tellement faibles qu'on éprouve une grande difficulté à le fixer sur un corps quelconque de façon à en débarrasser l'oxygène.

Le procédé par lequel Priestley isola l'oxygène revient, en définitive, à puiser l'oxygène dans l'air, car l'oxyde de mercure se forme en chauffant le mercure au contact de l'air. Ce procédé d'oxydation du mercure, suivi de la calcination de l'oxyde produit, est très-dispendieux, et ne peut donner que de petites quantités de gaz.

On exécute l'opération dans l'appareil suivant (*fig.* 36) :



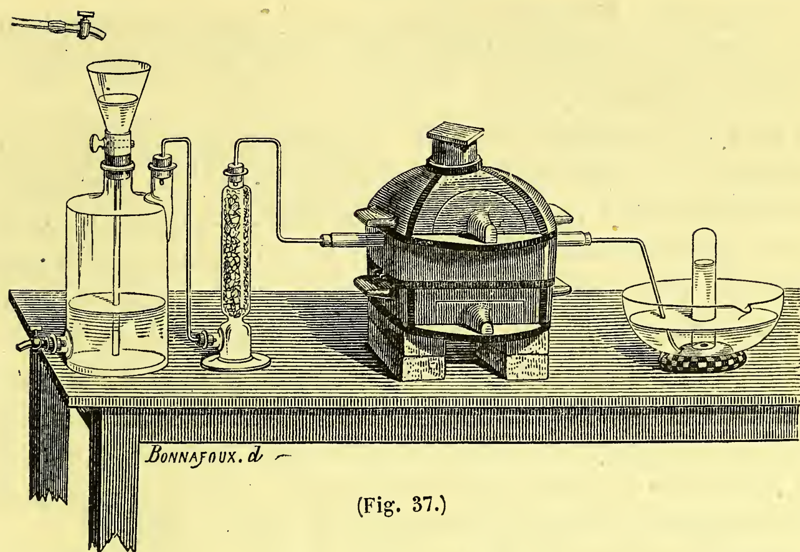
(Fig. 36.)

124. M. Boussingault a fait connaître, il y a quelques années, un autre procédé pour l'extraction de l'oxygène de l'air.

Il est basé sur les deux réactions suivantes :

La baryte (protoxyde de barium) absorbe l'oxygène de l'air, à la température du rouge sombre, pour former le bioxyde de barium. Le bioxyde de barium régénère la baryte, quand on le chauffe au rouge vif.

L'air se trouve dans un grand flacon (*fig.* 37) muni d'un entonnoir à robinet par lequel on fait tomber de l'eau goutte à goutte. L'air, chassé par l'eau, se débarrasse de son acide carbonique dans une éprouvette à pied remplie de pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse, et il



(Fig. 37.)

arrive dans un tube de porcelaine contenant des fragments de baryte.

Pour obtenir la température convenable à cette réaction, dans les fourneaux de laboratoire, on entoure le tube de charbon de bois, et, lorsque le feu est bien allumé, on ferme presque entièrement l'ouverture du réverbère et la porte du cendrier.

L'absorption de l'oxygène est évidente, car le gaz qui se dégage éteint les corps en combustion : c'est de l'azote. Elle est terminée lorsque le gaz recommence à entretenir la combustion.

A ce moment, on arrête l'arrivée de l'air et on débouche les ouvertures du fourneau. L'oxygène se produit bientôt en abondance et on le recueille sur la cuve à eau. Quand il cesse de se dégager, on peut recommencer, avec la même baryte, la série des opérations que nous venons d'indiquer.

Il semble dès lors que l'extraction économique de l'oxygène de l'air soit résolue, cependant il n'en est rien. La baryte est percé ede trous comme une éponge, et c'est à cette sorte de porosité qu'elle doit de condenser l'oxygène dans toute sa masse. Sous l'influence de la chaleur, elle éprouve un certain retrait, et se fritte même à la surface, de sorte que son pouvoir ab-

sorbant pour l'oxygène diminue peu à peu. M. Boussingault est parvenu cependant à employer seize ou dix-sept fois de suite le même oxyde.

La vapeur aqueuse favorise l'oxydation de la baryte, c'est pourquoi l'on doit se garder de dessécher l'air. Toutefois il ne faut pas qu'il amène trop d'humidité. La quantité de vapeur qu'il doit contenir, pour agir de la manière la plus avantageuse, est convenable quand on dispose l'expérience comme nous l'avons indiquée. L'éprouvette, contenant de la pierre ponce imprégnée de potasse en solution, peut être remplacée par un flacon renfermant une solution de cet alcali. L'absorption de l'oxygène est lente, de sorte qu'il faut faire passer sur la baryte un volume d'air considérable, animé d'une vitesse assez faible. C'est un inconvénient de ce procédé.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont fait connaître récemment un autre procédé basé sur les réactions suivantes : 1° l'acide sulfureux, placé dans des conditions convenables, fixe l'oxygène de l'air pour se changer en acide sulfurique; 2° l'acide sulfurique se décompose, au rouge naissant, en acide sulfureux et en oxygène.

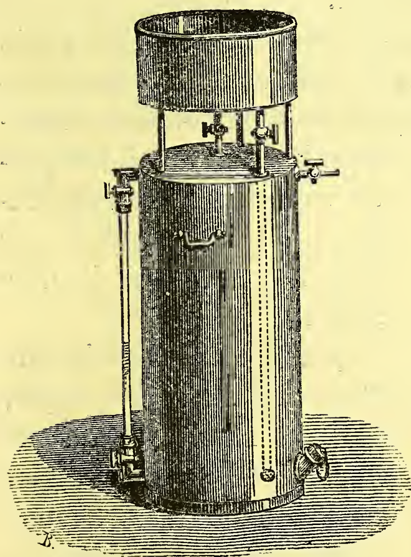
On fait tomber de l'acide sulfurique, goutte à goutte, dans une cornue en grès remplie de lames de platine ou de fragments de porcelaine. Les gaz, résultant de la décomposition, passent dans un serpentin où ils se débarrassent de l'eau et de l'acide sulfurique entraînés, puis dans un flacon, renfermant une dissolution alcaline, où l'acide sulfureux se condense. L'oxygène est ensuite recueilli par les procédés ordinaires.

125. Dans ces temps derniers, deux nouveaux systèmes ont été proposés. Le premier a été indiqué par M. Mallet; il repose sur la propriété dont est doué le sous-chlorure de cuivre de se changer à 100°, sous l'influence de l'air et de l'eau, en oxychlorure de cuivre, lequel chauffé au rouge sombre dégage l'oxygène enlevé à l'air et reproduit le chlorure de cuivre initial. Le second a fonctionné avec succès sur une assez grande échelle à l'Exposition de 1867 : il est dû à MM. Tessié du Motay et Maréchal. On place dans une cornue en fonte un mélange à équivalents égaux de peroxyde de manganèse et de soude, et on

chauffe ce mélange au rouge sombre dans un courant d'air lancé par un moyen mécanique quelconque ou appelé par une cheminée. La masse est transformée, au bout d'une heure ou deux, suivant la quantité, en manganate de soude que l'on décompose en supprimant l'arrivée de l'air, et en injectant dans la cornue un courant de vapeur d'eau. L'oxygène résultant de la décomposition et la vapeur passent dans un tube refroidi où l'eau se condense, et le gaz est recueilli dans un gazomètre.

Lorsque le dégagement d'oxygène s'arrête, il reste dans la cornue un mélange de sesquioxyde de manganèse et de soude hydratée, qui, soumis à un courant d'air, fixe de nouveau l'oxygène de l'air.

D'après les auteurs de ce procédé, on n'observe pas de diminution dans le rendement après 75 réoxydations de la même matière. Cette méthode a de grandes chances d'avenir; néanmoins il faut que l'air, avant d'arriver dans le four, soit débarrassé de l'acide carbonique, qu'il renferme, en passant sur une base caustique, et cette manipulation ne laissera pas que d'élever le prix du gaz.



(Fig. 38.)

La nature nous offre un procédé d'extraction d'oxygène de l'acide carbonique de l'air, procédé que l'homme n'est pas arrivé à reproduire. Les parties vertes des végétaux absorbent l'acide carboque, fixent le carbone dans leurs tissus et en exhalent l'oxygène (202).

Gazomètre. — Lorsqu'on a besoin d'une grande quantité d'oxygène ou d'un autre gaz, on le recueille dans de grands vases en verre, ou mieux en zinc ou en cuivre, qu'on nomme des gazomètres.

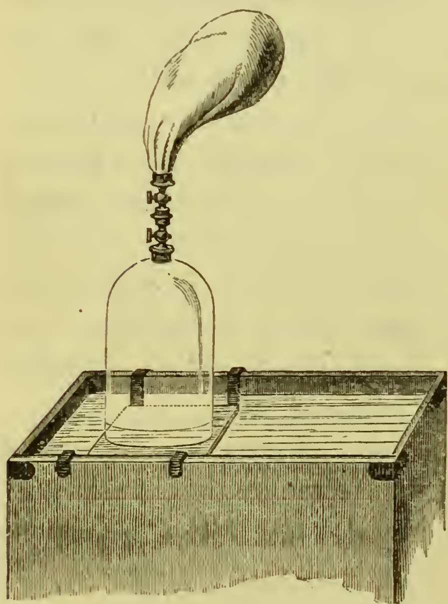
Le gazomètre est surmonté d'une cuvette (*fig.* 38) soutenue par cinq petites colonnes. Deux d'entre elles sont creu-

sées et munies de robinets; l'une d'elles plonge au fond du gazomètre. L'autre part de la partie supérieure : elle est, en général, au milieu de la cuvette. Une ouverture, ménagée au bout d'un tube recourbé et fermant hermétiquement au moyen d'un bouchon à vis, est pratiquée à la partie inférieure.

Pour remplir le gazomètre d'eau, on ferme cette ouverture, on ouvre les robinets des deux colonnes creuses et on remplit la cuvette avec de l'eau; celle-ci tombe dans le réservoir par le tube qui arrive au fond, et chasse l'air qui s'échappe par l'aute tube.

Le gazomètre étant plein d'eau, on ferme les robinets supérieurs. Lorsqu'on veut le remplir de gaz, on débouche l'ouverture inférieure et l'on y introduit le tube qui communique avec l'appareil producteur. L'eau est chassée peu à peu; on visse le bouchon quand il ne s'écoule plus d'eau, ce qui indique que l'appareil est plein de gaz.

Pour recueillir du gaz, on ouvre les deux robinets, après avoir eu soin de mettre de l'eau dans la cuvette et de recouvrir d'un flacon plein d'eau l'ouverture de la colonne du milieu. Il existe aussi, à la partie supérieure du gazomètre, un robinet latéral par lequel on peut faire écouler le gaz.



(Fig. 39.)

Quand on n'a besoin que d'une petite quantité de gaz, on peut faire usage d'une vessie. On commence par adapter, à l'ouverture d'une vessie légèrement mouillée, un robinet en cuivre terminé par un pas de vis, et on l'y fixe solidement au moyen d'une ficelle (*fig.* 39).

Cette monture est disposée sur une cloche en verre,

munie d'un robinet et d'une vis à la partie supérieure.

On ouvre les robinets et on enfonce dans l'eau la cloche remplie de gaz. Quand la vessie est suffisamment gonflée, on ferme les robinets et on sépare la vessie.

Emplois. — L'oxygène n'avait pas reçu d'applications industrielles jusqu'à ces temps derniers; on utilise la chaleur qu'il produit en s'unissant avec l'hydrogène, pour fondre de platine.

Si l'on obtenait l'oxygène aisément à bon marché, ce corps interviendrait dans diverses opérations industrielles qui exigent des températures extrêmement élevées, et dans celles où l'on a besoin de réaliser des oxydations.

On produit les oxydations, soit en exposant la matière à l'action de l'oxygène, soit en la mettant au contact de substances pouvant donner de l'oxygène par leur réaction. Ce dernier moyen est bien préférable au premier, et l'oxygène produit ainsi dans le milieu même où il doit réagir est doué d'une activité souvent plus grande : on atteint ordinairement ce but avec l'acide azotique et par l'action du chlore sur l'eau.

Dans certains cas on active et on accroît la puissance de l'oxygène libre en le faisant agir en présence du platine spongieux (225).

OZONE.

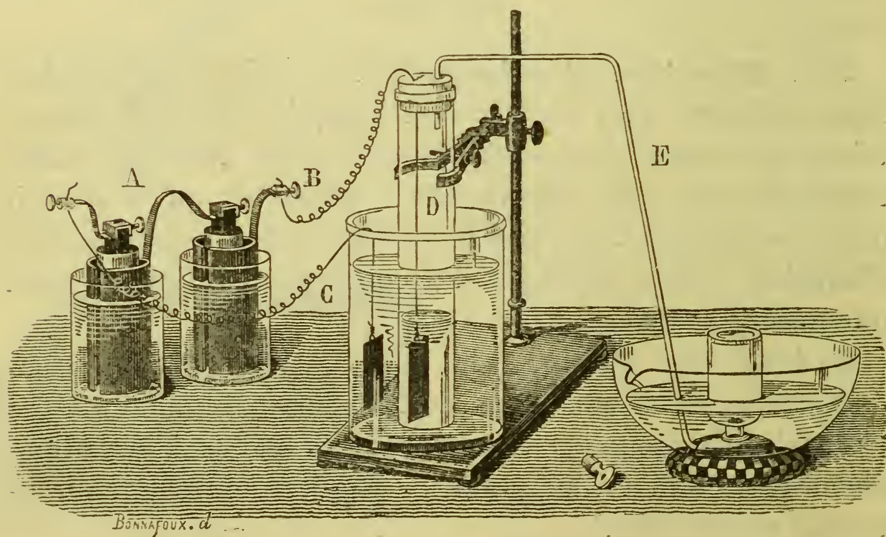
126. **Historique et préparation.** — L'oxygène acquiert sous l'influence de l'électricité et lorsqu'il est retiré de certaines substances des propriétés nouvelles, tellement différentes de celles que nous venons de constater, qu'on croirait qu'il s'est produit une véritable transformation, si cette variété d'oxygène ne fournissait pas des composés identiques à ceux que produit l'oxygène ordinaire.

En 1783, Van Marum, ayant fait passer un grand nombre d'étincelles électriques dans de l'oxygène, reconnut que ce gaz avait pris une odeur très-forte qu'il attribua à la matière électrique, et qu'il avait acquis la propriété de s'unir directement au mercure.

Ces faits restèrent oubliés jusqu'en 1840 où Schœnbein

annonça que l'oxygène recueilli dans la décomposition de l'eau par la pile, est odorant si les électrodes et la matière qui rend l'eau conductrice ne sont pas susceptibles de s'oxyder, et il compara cette odeur à celle que l'on ressent lorsque la foudre éclate dans le voisinage, ou lorsqu'on fait jaillir des étincelles d'une machine électrique. Schœnbein ne se prononça pas sur la nature de ce corps, et ne décida pas si c'était une substance nouvelle ou un suroxyde d'azote ou d'hydrogène. Néanmoins il lui donna un nom spécial, celui d'*ozone* (de ὄζω, je sens).

Schœnbein constata ses principales propriétés, et notamment la faculté dont il jouit de chasser l'iode de ses combinaisons, faculté dont est dénué l'oxygène ordinaire, et il fonda sur cette réaction une méthode pour reconnaître ce corps. Elle repose sur ce fait que l'iode *libre* prend une teinte bleue très-intense lorsqu'on le met en contact avec de l'amidon. On imbibe un papier d'une solution récente d'amidon faite avec 1 partie d'amidon pour 100 parties d'eau, et, quand le papier est égoutté, on le plonge dans une solution faible d'iodure de potassium. Ce papier, encore humide, exposé à l'action de l'ozone, jaunit, puis devient bleu; mais, si l'action est continuée trop longtemps, il blanchit.



(Fig. 40.)

On prépare facilement l'ozone au moyen des dispositions suivantes. On place un tube en verre, bouché à l'émeri (*fig.* 40) et ouvert par le bas, dans un grand vase en verre contenant un mélange de quatre à cinq volumes d'eau et d'un volume d'acide sulfurique.

La masse de ce liquide doit être considérable, et il est bon de la refroidir avec de l'eau, ou mieux avec un mélange frigorifique.

Le bouchon en verre du tube intérieur est percé de deux ouvertures. Dans l'une passe un fil de platine terminé par une lame qui sert d'électrode positive; dans l'autre est engagé un tube par lequel l'oxygène ozoné se rend dans une terrine, pleine d'eau distillée, où on le recueille dans un flacon bouché à l'émeri.

L'hydrogène de l'eau se dégage, dans le vase extérieur, sur une lame de platine qui constitue l'électrode négative.

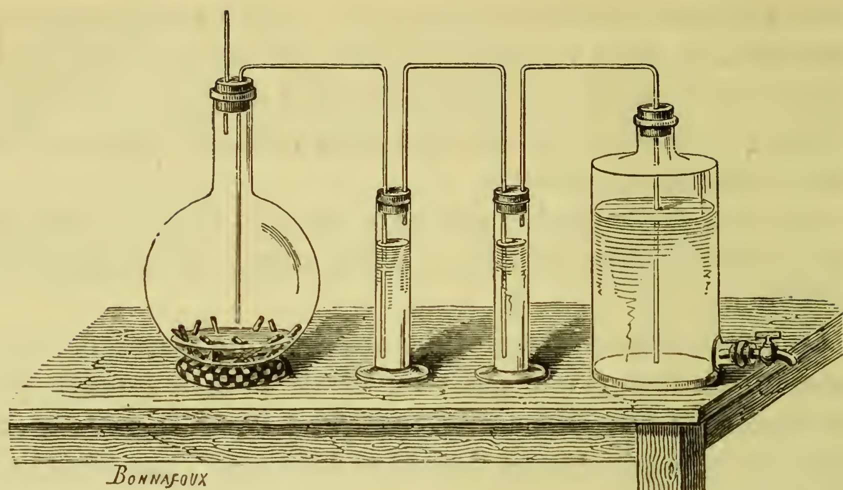
La pile doit être faible pour que la liqueur ne s'échauffe pas (2 à 10 éléments suivant le volume de l'appareil).

Selon M. Soret, l'oxygène contient 1 pour 100 d'ozone si l'eau est tenue vers 5° ou 6°, et il renferme près de 2 pour 100 si le vase producteur est entouré d'un mélange frigorifique.

Schœnbein obtint aussi l'ozone en faisant passer lentement de l'air sur des bâtons de phosphore plongés en partie dans l'eau à une température de 20° ou 25°.

L'appareil, employé dans les cours, se compose (*fig.* 41) d'un ballon de 7 ou 8 litres, dans lequel on met le phosphore; d'une éprouvette contenant de l'eau destinée à retenir les acides du phosphore, produits par l'action de l'air sur ce métalloïde, et entraînés mécaniquement avec les produits gazeux; d'une seconde éprouvette contenant une solution mixte d'iodure de potassium et d'amidon; enfin d'un flacon plein d'eau, muni d'un robinet à la partie inférieure. Ce robinet étant ouvert, il s'écoule de l'eau, et par suite il pénètre de l'air dans le ballon. L'ozone est évidemment mêlé d'oxygène et d'azote. La solution d'iodure de potassium amidonné bleuit au bout de quelques instants.

En 1846, de la Rive exposa dans des tubes secs de l'oxygène



(Fig. 41.)

préparé avec du chlorate de potasse purifié et fondu et constata qu'il s'ozonise; d'où il conclut que l'ozone, contrairement à diverses publications faites vers cette époque, n'est pas un suroxyde de l'hydrogène ou de l'azote, mais une modification de l'oxygène.

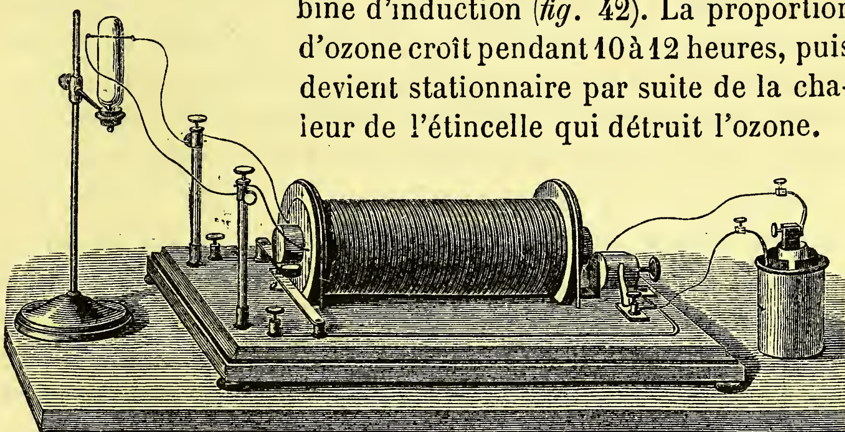
M. Marignac établit, de son côté, que l'azote n'intervient pas dans la production de l'ozone, en soumettant de l'eau à l'action de la pile pendant plusieurs jours et en opérant dans le vide. Alors que les trois quarts de l'eau étaient détruits le gaz oxygène était odorant comme au début.

M. Baumert avait observé un fait qui semblait prouver que l'ozone contient de l'hydrogène. Si l'on prépare de l'oxygène ozoné au moyen de la pile et qu'après l'avoir desséché avec un soin extrême, on le porte au rouge dans un tube, et qu'on fasse passer ensuite le gaz dans un tube contenant une matière très-avide d'eau comme l'acide phosphorique, cette substance augmente de poids par la fixation d'une certaine quantité d'eau.

M. Soret a prouvé que la cause de ce fait, qui ne se produit que lorsque l'oxygène ozoné a été préparé par la pile, est la diffusion de l'hydrogène qui se transporte en petite quantité sur l'électrode positive à travers le liquide. A cet effet il a formé l'électrode négative par une lame de cuivre entourée de sulfate de cuivre contenu dans un vase poreux : l'hydrogène

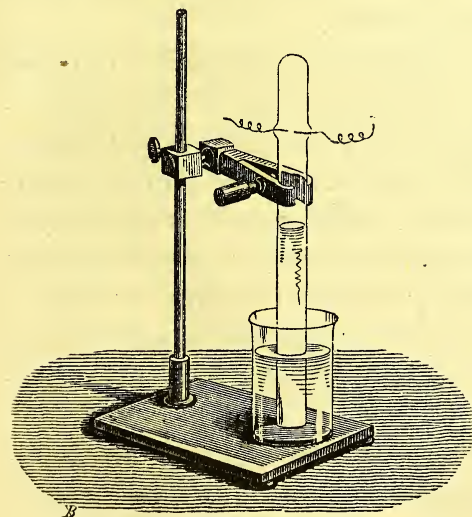
est absorbé par le sulfate de cuivre, et donne un dépôt de cuivre métallique sur l'électrode négative. Alors le gaz ozonisé, chauffé comme il est dit plus haut, n'augmente plus le poids de l'acide phosphorique dans lequel on le force à passer.

MM. E. Becquerel et Frémy ont vérifié ces résultats en ozonisant l'oxygène par des étincelles obtenues avec une bobine d'induction (*fig.* 42). La proportion d'ozone croît pendant 10 à 12 heures, puis devient stationnaire par suite de la chaleur de l'étincelle qui détruit l'ozone.



(Fig. 42.)

En opérant dans de l'oxygène pur et sec, en présence d'une lame d'argent, l'ozone se forme en quantité plus forte, parce que l'argent absorbe l'ozone formé pour donner une matière noire, Ag O^2, qui recouvre la lame. L'oxygène se change presque complétement en ozone si l'on fait passer les étincelles dans un tube contenant, au-dessous de l'oxygène, une solution d'iodure de potassium qui absorbe l'ozone au fur et à mesure de sa production (*fig.* 43).



(Fig. 43.)

La production de l'oxygène ozoné sous l'influence des étincelles

électriques est limitée par l'action calorifique de ces étincelles qui ramènent en partie l'ozone à l'état d'oxygène ordinaire. On substitue avec beaucoup d'avantages, en raison de cette circonstance, les décharges obscures d'électricité aux étincelles. Beaucoup d'appareils ont été proposés dans ce but et reposent sur le même principe; le suivant donne de bons résultats. Il est formé de trois tubes de verre concentriques soudés les uns aux autres; le tube intérieur et le tube extérieur sont mis en communication par un fil de platine, l'un avec un des pôles d'une bobine d'induction et le second avec l'autre pôle; le tube intermédiaire est mis en rapport par une extrémité avec un gazomètre d'oxygène, et par l'autre, soit avec un flacon placé sur la cuve à mercure ou sur la cuve à eau, soit avec le liquide où l'on se propose de diriger l'oxygène ozoné.

Les tubes extérieur et intérieur contiennent une matière conductrice (acide sulfurique, mercure) dans laquelle arrivent les pôles : l'électricité se répand à travers tout le liquide conducteur et forme des effluves qui agissent sur l'oxygène passant très-lentement dans le tube intermédiaire. Comme la température ne s'élève pas, que l'effluve a lieu sur tout le parcours du tube qui est de 3 à 4 décimètres, on obtient, suivant M. Houzeau, par cette méthode, de l'oxygène qui renferme 90 à 100 milligrammes d'ozone par litre.

Outre les trois moyens précédents d'obtenir l'oxygène ozoné, il en est d'autres qui reposent sur un même principe : la décomposition de certains corps oxygénés à une température peu élevée. La première réaction de ce genre a été découverte par M. Houzeau, c'est la décomposition du bioxyde de barium par l'acide sulfurique concentré. Le permanganate, le bichromate de potasse, etc., donnent le même résultat.

Aujourd'hui ces méthodes qui donnent de l'oxygène ozoné moins riche que les effluves électriques sont à peu près abandonnées.

127. **Propriétés.** — Lorsque de l'air contient un demi-millionième d'ozone, il manifeste encore une odeur appréciable.

L'ozone est ramené par la chaleur à l'état d'oxygène. Cette transformation est très-rapide et complète à 250°. Elle a lieu déjà vers 100°, car l'oxygène ozoné perd son odeur quand on le mélange à de la vapeur d'eau bouillante en quantité suffisante.

L'ozone n'est pas soluble ou, du moins, il est peu soluble dans l'eau. Il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique, ni par le chlorure de calcium. Il est détruit par les alcalis.

Les propriétés oxydantes de l'ozone sont beaucoup plus énergiques que celles de l'oxygène ordinaire. Il oxyde l'azote en présence des bases et forme de l'acide azotique. Au contact de l'eau il oxyde le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'arsenic et la plupart des métaux. Le mercure et l'argent sont eux-mêmes attaqués; l'oxyde produit avec ce dernier métal ne s'obtient pas directement, ce qui montre l'énergie de l'ozone : sa formule est $Ag\,O^2$. Il oxyde l'acide sulfureux, l'acide arsénieux et tous les composés oxygénés inférieurs; il change les sels de protoxyde de fer et de manganèse en composés renfermant le peroxyde. Il brûle les éléments de l'ammoniaque, de l'acide sufhydrique, et, en général, il oxyde les composés hydrogénés. C'est en raison de cette circonstance qu'il décolore l'indigo, le tournesol et la plupart des matières colorées, et qu'il attaque le plus grand nombre des substances organiques.

Il détruit même le liége et le caoutchouc, ce qui oblige à le préparer dans des appareils en verre, dont les diverses parties sont soudées, lorsqu'on tient à ne pas perdre d'ozone. Il oxyde le blanc d'œuf et les matières albuminoïdes.

Lorsqu'on agite de l'essence de térébenthine à la lumière, en présence de l'air, l'oxygène s'ozonise. L'ozone produit disparaît peu à peu et oxyde l'essence en la transformant en résine. De même, l'essence d'amandes amères, agitée au soleil en présence de l'air, donne naissance à de l'ozone, car cette matière bleuit la solution d'iodure de potassium amidonnée. Cet ozone transforme l'essence en un produit d'oxydation, l'acide benzoïque. Ces phénomènes sont analogues à celui que fournit le phosphore en présence de l'air humide. Ils tendent à montrer que les oxydations, qui se produisent à des

températures peu élevées, sont dues à l'ozone et précédées par le changement de l'oxygène en ozone.

Toutes ces réactions s'expliquent par la puissance oxydante de l'ozone. Nous verrons, dans l'étude du bioxyde d'hydrogène, que l'ozone produit quelquefois des réactions inverses, c'est-à-dire qu'il réduit, qu'il désoxyde certains corps, tels que le bioxyde d'hydrogène, et qu'il est ramené à l'état d'oxygène ordinaire par d'autres peroxydes, tels que ceux de plomb et de manganèse.

128. **Constitution.** — Nous avons, en faisant l'historique de l'ozone, établi que l'ozone est une variété d'oxygène. Il reste à déterminer sa constitution par rapport à celle de l'oxygène ordinaire.

MM. Andrews et Tait ont établi que l'ozone est de l'oxygène condensé. Pour le démontrer, on prend un tube en U fermé par un bout et terminé de l'autre par un tube capillaire recourbé aussi en forme d'U. Le premier de ces tubes été rempli d'avance d'oxygène pur, et il porte deux fils de platine, scellés dans le verre. Le tube capillaire contient de l'acide sulfurique qui sert d'index; avant l'expérience cet acide s'élève au même niveau dans les deux branches.

On fait passer dans le tube des étincelles électriques ou mieux des décharges obscures.

Le gaz se contracte sous l'influence de l'électricité. La contraction, d'abord assez rapide, se ralentit bientôt, et elle ne dépasse jamais le douzième du volume primitif.

Si l'on place au fond du tube, où est l'oxygène, une ampoule renfermant du mercure ou de l'iodure de potassium, et qu'on casse cette ampoule après que l'oxygène a été ozoné, tout l'ozone disparaît, sans qu'il produise aucune variation dans le volume. On observe le même fait avec les sels de fer et de mercure au minimum, avec les arsénites et les ferrocyanures. Le gaz est à ce moment-là de l'oxygène ordinaire pur, par conséquent l'ozone fournit *un volume* d'oxygène ordinaire *égal* au sien. L'oxydation que produit l'ozone n'est réalisée que par la partie d'oxygène que le volume d'ozone contient de plus que le même volume d'oxygène ordinaire.

Si l'on porte le tube à 250°, l'ozone est détruit et il se produit une expansion du gaz; l'augmentation de volume est égale au volume qu'occuperait le gaz absorbé par l'iodure de potassium, que l'on peut déterminer par le poids d'iode mis en liberté. Donc l'expansion produite par la chaleur représente le volume de l'oxygène *modifié*.

M. Soret est récemment arrivé à déterminer la densité de l'ozone, et, comme il a fait usage de deux méthodes indépendantes et qu'elles ont conduit au même résultat, il paraît vraisemblable que cette question est enfin résolue. Certains corps, tels que les essences de térébenthine et de cannelle, ont la propriété d'absorber l'ozone sans le détruire et sans agir sur l'oxygène ordinaire. Si l'on agite de l'oxygène ozoné avec ces essences, et que l'on décompose par la chaleur un certain volume de ce même gaz, le volume d'ozone absorbé est le double de l'expansion produite par la chaleur. Or, comme l'expansion est égale au volume de l'oxygène *modifié* c'est-à-dire absorbé par l'iodure de potassium, et que cette expansion est la moitié du volume de l'ozone ou, ce qui est la même chose, du volume de l'oxygène *ordinaire* que fournit cet ozone, on en conclut que 1 volume d'ozone contient :

1 volume d'oxygène ordinaire et 1/2 volume d'oxygène modifié,

et par suite que sa densité doit être une fois et demie celle de l'oxygène ordinaire, ou 1,658.

Lorsqu'on met deux gaz en communication par une ouverture étroite, ou qu'on les sépare par une cloison poreuse, ils se répandent l'un dans l'autre avec des vitesses différentes, et il a été démontré que la vitesse de diffusion est en raison inverse des racines carrées des densités. Or la vitesse de diffusion de l'ozone est plus grande que celle du chlore, donc la densité de l'ozone est moindre que le nombre 2,44 qui représente la densité du chlore.

D'autre part, la vitesse de diffusion de l'ozone est un peu plus faible que celle de l'acide carbonique dont la densité est 1,529. En conséquence, la densité de l'ozone doit être un peu supérieure à ce nombre : or, 1,658 est dans ces conditions, et nous

le considérons comme représentant la densité de l'ozone.

Dans les expériences de M. Soret le poids d'oxygène absorbé par les réactifs n'est pas déterminé directement, il est déduit des variations de volume de ce gaz. M. B. Brodie a fait quelques essais de pesées directes de ce gaz en employant le protochlorure d'étain, comme agent d'absorption de l'oxygène ozoné. Il a constaté, d'une part, que le poids d'oxygène absorbé par ce réactif est le triple de celui qu'absorbe l'iodure de potassium, et, d'autre part, que le volume occupé par l'oxygène enlevé par le protochlorure d'étain est le double du volume de l'oxygène absorbé par l'iodure de potassium.

En conséquence si l'on représente l'oxygène ordinaire par le symbole

$$OO = 16 = 2 \text{ volumes},$$

celui de l'ozone serait

$$O,OO = 24 = 2 \text{ volumes}.$$

En résumé, l'ozone représente un état allotropique de l'oxygène, ou un isomère de ce corps, et comme sa molécule est plus condensée, il est un polymère de l'oxygène ordinaire.

129. **Présence de l'ozone dans l'air.** — Puisque l'ozone se produit par l'action des étincelles électriques sur l'oxygène, il doit s'en former dans l'atmosphère pendant les orages. Il faut attribuer probablement à l'ozone, en partie du moins, un grand nombre d'oxydations qui se passent autour de nous, et notamment la production du nitre sur le sol et celle de l'acide azotique qui existe toujours dans l'air, comme l'a montré récemment M. Cloëz. Nous insisterons sur ce sujet lorsque nous ferons l'étude de l'air atmosphérique.

On avait employé, pour la recherche de l'ozone dans l'air, le papier ioduré amidonné, nommé papier *ozonométrique*, et de son bleuissement plus ou moins intense on concluait la richesse plus ou moins grande de l'air en ozone. On avait trouvé que l'ozone existe toujours à la campagne, et rarement dans l'air d'une grande ville comme Paris : ce qui se comprend aisément, car il s'y trouve toujours une foule de matières à brûler, telles que l'acide sulfhydrique, l'ammo-

niaque, etc. Il faut accueillir tous ces faits avec une extrême réserve, parce que les vapeurs nitreuses qui existent dans l'air et une vive lumière solaire bleuissent ce papier (M. *Cloëz*).

M. Houzeau avait espéré que du papier de tournesol rouge, imbibé d'iodure de potassium, donnerait des indications plus certaines, ce papier devant bleuir sous l'influence de l'ozone, par suite de la formation de la potasse. On a objecté que les vapeurs nitreuses peuvent, dans certains cas, opérer aussi ce bleuissement, par suite de la formation du nitrite de potasse. M. Houzeau a fait un grand nombre d'expériences desquelles il conclut que le papier au tournesol ioduré bleuit à l'air dans les conditions où l'on n'y trouve pas de composés nitreux en petite quantité, et il a pu constater directement la présence de ces composés sans que le papier vineux ioduré bleuît. Par conséquent les produits nitreux ne seraient pas toujours la cause des altérations que l'air fait subir aux réactifs que l'on emploie pour y rechercher l'ozone.

Tout récemment, Schœnbein et M. Andrews ont cherché à établir la présence de l'ozone dans l'air. Le premier s'est servi d'un nouveau réactif, le protoxyde de thallium TlO. Le papier trempé dans une solution de cet oxyde brunit dans l'oxygène artificiellement ozoné et dans l'air atmosphérique en se changeant en peroxyde brun TlO^3. Cette solution et ce papier ne sont pas brunis par l'oxygène ordinaire, et par les composés nitreux. Ce réactif se colore dans les cas où le papier imbibé d'iodure de potassium et d'amidon se colore, maïs il est moins sensible que ce dernier, et il peut paraître blanc alors même qu'il contient des quantités notables de peroxyde de thallium. On sensibilise ce papier en l'humectant avec de la teinture de gaïac qui bleuit énergiquement en présence du peroxyde de thallium.

M. Andrews calcine l'air. Les propriétés actives de l'air seront anéanties s'il les doit à l'ozone, tandis qu'elles subsisteront si elles sont dues aux composés nitreux, parce que ces corps sont indestructibles par la chaleur; or, dans les circonstances ordinaires, l'air atmosphérique perd ses propriétés actives lorsqu'on le calcine.

HYDROGÈNE.

De ὕδωρ, eau; γεννάω, j'engendre.
Synonyme : Air inflammable.

$$H = 1$$

Rôle chimique. C'est le type des corps combustibles; il s'unit avec énergie à l'oxygène, au chlore et aux autres corps comburants. Il s'enflamme à l'air en présence d'un corps porté au rouge, et il brûle avec une flamme faible.

130. **État naturel.** — L'hydrogène se dégage quelquefois pendant les éruptions volcaniques. On le trouve dans le mélange gazeux, qui s'échappe du sol de la Toscane, duquel on retire l'acide borique.

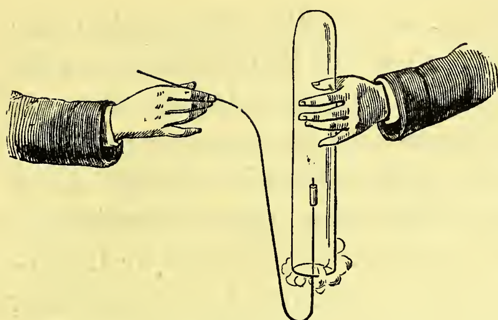
Combiné avec l'oxygène, il forme l'eau. Uni au carbone, à l'oxygène et à l'azote, il constitue les matières végétales et les matières animales.

Historique.— Au XVe siècle, Paracelse annonça que l'acide sulfurique (huile de vitriol) attaque le fer en dégageant un *air* particulier qui se trouve dans l'eau que contient l'huile de vitriol. C'est Lemery qui montra la propriété principale de ce gaz et son inflammabilité; mais ce fut Cavendish, en 1766, qui fit connaître l'ensemble de ses caractères et la manière de l'obtenir régulièrement.

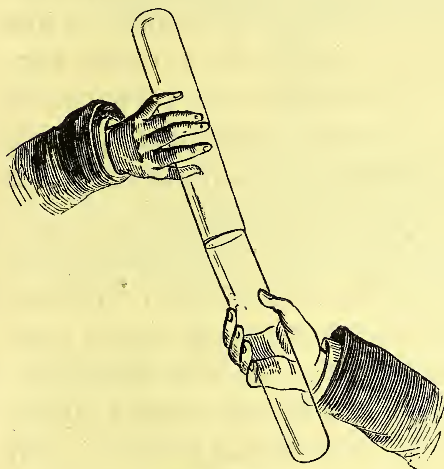
131. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore. Il est sans odeur ni saveur, et il peut être respiré sans danger, mêlé à de l'oxygène, quand il est parfaitement pur; mais il renferme d'ordinaire des composés carburés, phosphorés et arséniés qui le rendent odorant et vénéneux.

C'est le plus léger des gaz connus. Sa densité est 0,069, ce qui donne pour le poids du litre $0^{gr},089$. Il est environ 14 fois et demie moins lourd que l'air, et 16 fois moins lourd que l'oxygène.

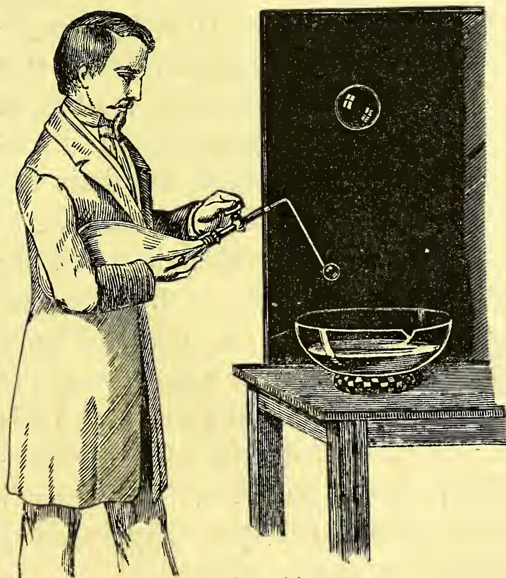
Cette légèreté, utilisée dans l'origine pour le gonflement des ballons, est mise en évidence par les expériences suivantes :


(Fig. 44.)

1° On peut soulever une éprouvette remplie d'hydrogène, l'ouverture tournée par le bas, sans que le gaz s'en échappe rapidement (*fig.* 44); car au bout de quelque temps le gaz prend feu quand on en approche un corps enflammé et brûle avec une flamme faible.


(Fig. 45.)

2° Si l'on applique l'ouverture d'une éprouvette pleine d'hydrogène, placée dans la position précédente, contre l'ouverture d'une seconde éprouvette pleine d'air (*fig.* 45), et qu'on retourne le système, de façon à mettre en bas l'éprouvette d'hydrogène, la majeure partie de ce gaz passe dans l'éprouvette supérieure, car si l'on y plonge une bougie allumée, le gaz s'enflamme.

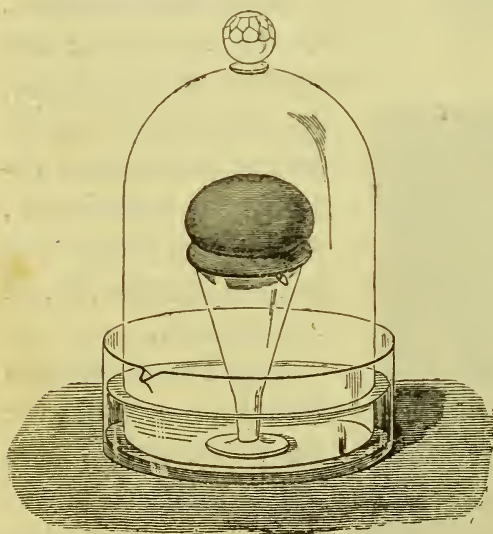

(Fig. 46.)

3° Si l'on gonfle des bulles de savon avec de l'hydrogène, ces bulles ne tombent pas dans l'air, mais elles s'y élèvent et prennent feu quand on en approche une bougie allumée (*fig.* 46).

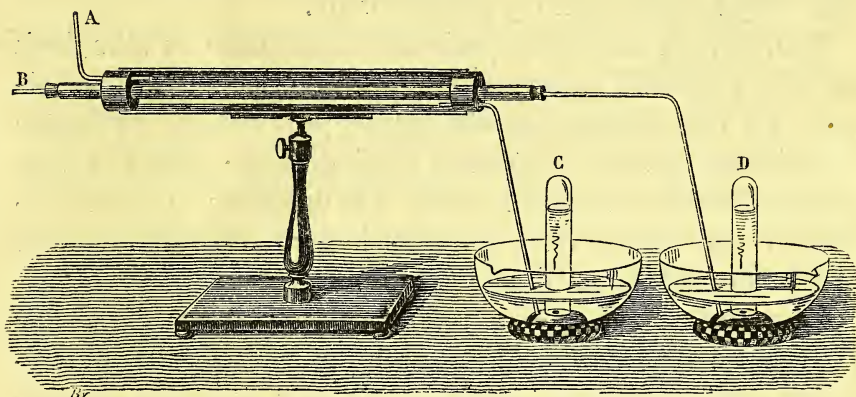
Pour faire cette expérience, on remplit d'hydrogène une vessie armée d'un robinet et on munit l'ouverture d'un tube en verre évasé à son extrémité. On plonge le tube dans de l'eau de savon légèrement épaissie, et on presse légèrement la vessie sous le bras, après avoir ouvert le robinet. Il se forme une bulle, qu'on détache par une légère secousse.

4° Cette extrême légèreté lui donne la propriété de traverser les ouvertures légères et les membranes beaucoup mieux que les autres gaz. En effet, on sait que les vitesses, avec lesquelles deux gaz traversent une ouverture très-mince ou une membrane poreuse, sont en raison inverse de la racine carrée de leur densité. Ainsi, de l'hydrogène, conservé dans une éprouvette légèrement fêlée, s'échappe rapidement, tandis que d'autres gaz, l'oxygène par exemple, restent sans se mêler à l'air.

On montre cette propriété endosmotique considérable de l'hydrogène par une expérience très-remarquable. On place un ballon en caoutchouc mince sous une grande cloche remplie d'hydrogène (*fig.* 47), après avoir eu soin d'entourer ce ballon, suivant un de ses grands cercles, d'un fil qui s'applique sur lui sans le serrer. Après quelques heures, le fil serre déjà le ballon ; au bout d'un jour le fil disparaît entre les deux hémisphères formés, et souvent le ballon finit par éclater. L'hydrogène étant 64 fois plus léger que l'air contenu dans le ballon, il y est entré 3 fois et demie plus d'hydrogène qu'il n'en est sorti d'air, et si le ballon avait été rempli d'oxygène, qui est 16 fois plus lourd que l'hydrogène, cette quantité eût été représentée par 4.


(Fig. 47.)

5° M. H. Sainte-Claire Deville a donné une nouvelle preuve de la facilité singulière avec laquelle l'hydrogène traverse les corps poreux et, en général, de la propriété endosmostique des gaz. On prend un tube en terre poreux; on l'introduit dans un tube en porcelaine plus court, et on ferme par de bons bouchons les deux extrémités du tube de verre (*fig.* 48).



(Fig. 48.)

Si l'on fait arriver, par le tube A, un courant assez rapide d'acide carbonique dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et un courant d'hydrogène B plus lent dans le tube intérieur, il se dégage de l'hydrogène à l'extrémité C, où l'on devait s'attendre à recueillir de l'acide carbonique, et il sort du tube intérieur D de l'acide carbonique qui éteint les corps en combustion.

Cette grande légèreté et cette propriété qui en est la conséquence ont fait renoncer à l'hydrogène pour le gonflement des ballons. Le ballon monte trop vite, et l'échange entre l'hydrogène et l'air est trop rapide. Le gaz de l'éclairage, qui est d'ailleurs à meilleur marché, lui est toujours substitué maintenant.

6° Les vases poreux, qui servent dans les piles, se prêtent très-bien à ces sortes d'expériences, et voici deux dispositions très-ingénieuses dues à M. Debray. On ferme l'ouverture d'un de ces vases avec un bouchon en liége percé de deux trous. Dans l'un s'engage un tube qui est mis en rapport avec un vase producteur d'hydrogène, dans l'autre passe un tube droit

de 2 à 3 mètres de long dont la partie inférieure plonge dans un liquide coloré. On commence par remplir l'appareil d'hydrogène; quand ce gaz se dégage dans le liquide coloré on arrête le courant en pinçant le tube en caoutchouc par lequel arrive l'hydrogène. A ce moment le liquide coloré s'élève rapidement dans le long tube, parce qu'il sort du vase poreux plus d'hydrogène qu'il n'y pénètre d'air.

Pour faire la seconde expérience on substitue au tube droit un tube recourbé en forme d'U dont la branche, la plus éloignée du vase poreux, est très-longue, puis on verse du liquide coloré dans ce tube. L'appareil ainsi prêt, on plonge le vase poreux dans une cloche remplie d'hydrogène; aussitôt le liquide coloré s'élève dans la longue branche du tube recourbé et s'écoule même par cette branche.

L'hydrogène est encore moins soluble dans l'eau que l'oxygène : son coefficient de solubilité est 0,019. Cette très-faible solubilité nous fait pressentir qu'il n'est pas liquéfiable ni solidifiable, et, en effet, tous les essais faits dans le but de liquéfier ce gaz ont échoué.

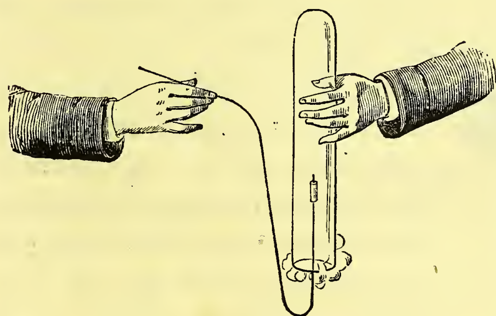
L'hydrogène est le seul gaz dont la conductibilité pour la chaleur soit sensible. La chaleur spécifique de l'hydrogène est la plus forte de tous les corps connus; un fil de platine, porté au rouge dans un courant d'air, cesse d'être incandescent quand on remplace le courant d'air par un courant d'hydrogène de la même vitesse. Cette propriété physique, qui appartient aux métaux, ainsi que l'ensemble de ses propriétés chimiques, ont fait dire avec grande raison à M. Dumas que l'hydrogène est un *métal gazeux*. Cependant nous verrons dans maintes circonstances l'hydrogène remplacer le chlore, c'est-à-dire un métalloïde, et cette substitution s'opérer sans que les propriétés générales du composé soient altérées. C'est pourquoi nous pensons que la place de l'hydrogène dans une classification rationelle est entre les métalloïdes et les métaux, et qu'on doit le considérer comme un lien entre les uns et les autres.

132. **Propriétés chimiques.** — L'hydrogène est inflammable. On peut résumer son rôle chimique en disant qu'il est

le type des corps combustibles, et par suite qu'il a des propriétés antagonistes de celles de l'oxygène, corps que nous avons envisagé comme le type des comburants.

L'oxygène, l'hydrogène, et l'eau qui résulte de la combinaison de ces deux gaz, offrent en raccourci une vue générale de la chimie. Ces deux corps simples sont doués d'activités extrêmes, mais opposées; dès lors ils s'unissent avec violence, et le produit formé donne, par sa stabilité et par sa neutralité, une idée exacte de la combinaison chimique.

Une bougie allumée qu'on plonge dans le gaz hydrogène s'éteint. Ce dernier phénomène est la conséquence de la combustibilité de l'hydrogène, car l'hydrogène, absorbant l'oxygène pour sa propre combustion, l'enlève à la bougie (*fig.* 49).


(Fig. 49.)

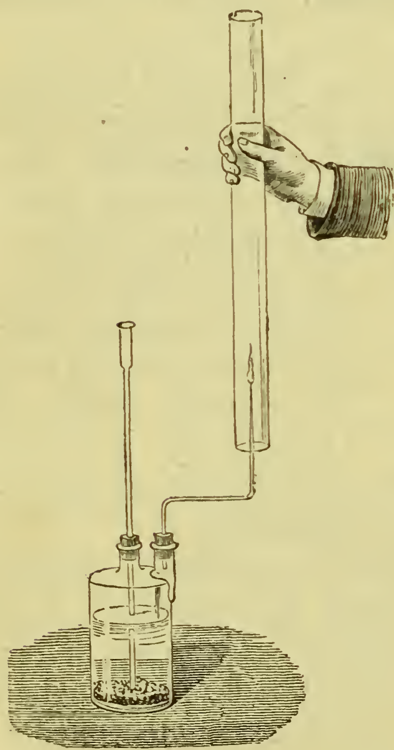
On montre ce double fait en introduisant une bougie recourbée dans une éprouvette pleine d'hydrogène; le gaz s'allume et la bougie s'éteint dans les couches intérieures du gaz. On peut la rallumer dans les couches du bord qui brûlent, l'éteindre de nouveau dans l'intérieur et recommencer plusieurs autres fois ce double phénomène.

Cette propriété, jointe à la pâleur de la flamme, caractérise l'hydrogène. Quand on enflamme de l'hydrogène, il se produit une faible détonation; elle devient très-forte, si l'on enflamme un mélange d'oxygène et d'hydrogène, et surtout si ce mélange est fait dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. Cette combinaison a lieu vers 300°, et la détonation est tellement violente que le flacon est brisé lorsque son ouverture est étroite. Aussi doit-on avoir toujours la précaution de l'entourer d'un linge replié plusieurs fois sur lui-même.

La détonation est due à une double cause. La chaleur pro-

duite par la combinaison est tellement intense que les gaz sont dilatés dans une proportion très-considérable, et projetés en partie hors du flacon. Presque au même moment, l'eau produite se condense à l'état liquide, en occupant un volume presque insensible si on le compare à celui des gaz, et alors l'air extérieur est violemment aspiré dans le flacon. Ces deux chocs en sens inverse produisent deux bruits si rapprochés que l'oreille n'en perçoit qu'un seul.

133. **Harmonica chimique.** — On désigne par ce nom un petit appareil, qui consiste en un vase producteur d'hydrogène, dans lequel le tube abducteur, au lieu d'être recourbé, est droit et effilé (*fig.* 50). Si l'on enflamme l'hydrogène et qu'on fasse pénétrer peu à peu la flamme dans un tube en verre, en abaissant celui-ci avec beaucoup de lenteur, on voit la flamme se rétrécir et s'animer d'un mouvement vibratoire qui est rendu manifeste par son agitation et par la production de dentelures sur ses bords. Au même instant, on entend un son qui est produit par les vibrations de la masse gazeuse qui est dans le tube. Quelle est la cause de ces vibrations? On avait supposé, dans l'origine, qu'elles étaient dues, comme dans l'expérience de détonation que nous venons de citer, à la dilatation des gaz suivie de la condensation brusque de la vapeur. Cette hypothèse n'est pas exacte, car Faraday a montré que le son se déclarait encore si l'on portait le tube à une température supérieure à 100°, c'est-à-dire dans des conditions telles que l'eau produite restât en vapeur. Voici, d'après Schrœtter, l'explication de ce phénomène. Lorsqu'on se place dans



(Fig. 50.)

l'obscurité pour faire cette expérience on observe, outre la flamme extérieure qui est jaune, une flamme intérieure qui est bleue et beaucoup plus petite. Cette flamme rentre dans le tube, et elle a pour base l'orifice de ce tube.

Ces deux flammes ne se produisent pas simultanément; elles se déclarent successivement, mais à des intervalles extrêmement peu distants. Il en résulte des vibrations très-rapprochées qui déterminent le son.

Il restait à faire connaître la cause de cette double flamme; voici comment Schrœtter l'explique :

Le courant d'air qui monte dans le tube, à un moment donné, soulève la flamme et produit ainsi une sortie plus rapide de l'hydrogène du flacon. Mais, comme la quantité d'hydrogène dégagé n'augmente pas, la tension diminue dans le vase, et par suite il se déclare une rentrée d'air qui détermine la flamme bleue. Cette flamme, à son tour, produit un appel dans le flacon, et par suite elle amène un dégagement plus grand duquel résulte la flamme extérieure. A cette dilatation, productrice de la flamme extérieure, succède une contraction déterminant la flamme intérieure, et ainsi de suite. Le phénomène se produit donc d'une façon intermittente, mais les intervalles de temps sont si rapprochés que les bruits de ces diverses détonations se soudent entre eux, et forment un son continu qui varie avec le calibre du tube.

M. Terquem a repris dernièrement l'étude de ce phénomène; il a constaté la vérité de l'explication précédente, et il a vu que plusieurs actions concouraient à la production du son.

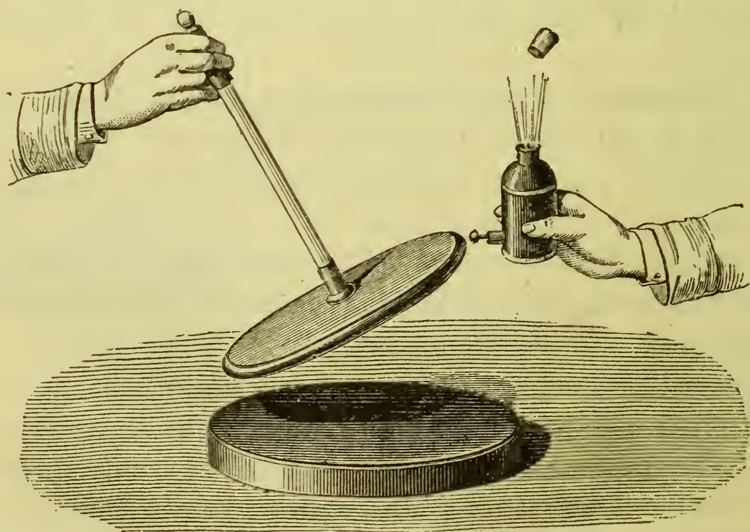
En premier lieu, le courant d'air ascendant, comme l'a indiqué Schrœtter, détermine dans la flamme des alternatives de grandeur. En deuxième lieu, la flamme, brûlant avec des alternatives, détermine une certaine périodicité dans l'entrée de l'air à la partie inférieure du tube. Il en résulte des vibrations, qui, en se réfléchissant aux deux extrémités du tube, donnent naissance à des ondes fixes variant avec les dimensions du tube et avec la nature et la température du gaz.

Enfin, les vibrations, produites dans le tube, réagissent sur la flamme et mettent ses vibrations d'accord avec les variations de pression qui ont lieu dans tube.

D'ailleurs il se déclare un son par le seul fait de l'élévation de température produite dans le tube. En effet si l'on prend ce même tube et qu'on y introduise une toile métallique, puis que l'on chauffe cette toile au rouge avec un bec de gaz effilé, on entend un son si la toile est placée dans certaines positions par rapport à la disposition des ondes sonores; cette cause doit donc intervenir aussi dans la production du son par la flamme de l'hydrogène.

Dans cette expérience, comme dans toutes celles d'ailleurs où l'on agit sur l'hydrogène, il est essentiel de n'enflammer le gaz que lorsque l'air a été entièrement expulsé de l'appareil; sans quoi, le mélange qui est dans l'intérieur détonerait et briserait le vase, ou du moins ferait partir les tubes qui le ferment.

134. **Autres circonstances dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène s'unissent.** — Nous avons fait voir que la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène s'opère, non-seulement quand on en approche un corps enflammé, mais encore, 1° quand on dirige une étincelle électrique dans ces gaz (35) (*fig.* 51), 2° quand on les comprime brusquement (105), ou



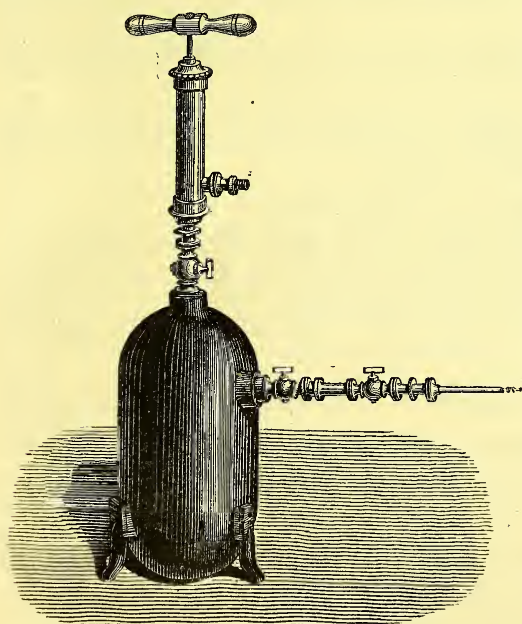
(Fig. 51.)

3° quand on introduit dans leur mélange du noir de platine spongieux, connu sous le nom de mousse de platine (106). Nous avons montré pareillement que la combinaison s'opère, dans ces circonstances, parce qu'on amène en définitive, par ces divers moyens, un point du mélange à la température nécessaire pour que la combinaison ait lieu.

Chaleur dégagée. — La chaleur produite dans la combustion de l'hydrogène au moyen de l'oxygène, dans le rapport de 2 volumes du premier pour 1 volume du second, est une des plus hautes que nous puissions produire : MM. Deville et Debray l'ont évaluée à 2500°. Suivant M. Bunsen, cette température dépasserait ce point et atteindrait 2800°. Au contraire, d'après M. Edmond Becquerel, elle serait beaucoup moins élevée, et voisine de 1600° à 1700°.

La chaleur dégagée par la combustion d'un kilogramme d'hydrogène porterait de 0° à 100° 345 kilogrammes d'eau, ce que l'on exprime en disant que l'hydrogène dégage en brûlant 34500 calories.

135. **Chalumeaux à gaz oxygène et hydrogène.** — On nomme chalumeaux à gaz oxygène et hydrogène les appareils au moyen desquels on se procure la température la plus haute que peut produire la combustion de l'hydrogène.



(Fig. 52.)

Chalumeau Newmann. Pendant longtemps on a fait usage de l'appareil Newmann qui consiste en un vase de laiton, à parois extrêmement résistantes, surmonté d'une pompe aspirante et foulante (*fig.* 52).

Pour le remplir, on aspire alternativement, dans des gazomètres, 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène, et on comprime ces gaz dans le réservoir.

Pour s'en servir, on ouvre un robinet, placé sur un tube latéral terminé par un ajutage en platine. Il sort un jet violent de mélange gazeux; qu'on enflamme, et on y place les corps à chauffer. Il n'y a rien à craindre dans les premiers instants, parce que le gaz s'échappe avec une rapidité telle qu'il ne s'enflamme même que difficilement; mais, au bout d'un certain temps, le tube s'échauffe, et la flamme peut rétrograder dans l'appareil, ce qui amène, tout au moins, la fin brusque de l'expérience, et ce qui peut, quelquefois, causer la rupture de l'appareil, s'il n'est pas assez résistant.

On écarte à peu près cette chance d'accident en plaçant dans le tube latéral 150 à 200 toiles métalliques qui, refroidissant la flamme, l'empêchent de rétrograder dans le réservoir; mais il est préférable de recourir à l'appareil suivant.

Chalumeau à gaz séparés. On fait usage de deux gazomètres séparés, et on ne réunit les gaz qu'au point même où on veut les faire réagir.

Voici le chalumeau dont se sert M. H. Sainte-Claire Deville (*fig.* 53) :

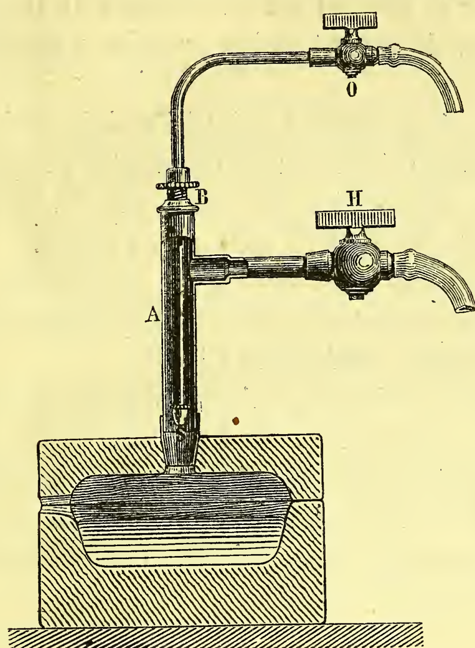
L'oxygène et l'hydrogène arrivent séparément de leurs gazomètres, par les tubes O et H.

L'oxygène pénètre dans un tube intérieur B.

L'hydrogène se répand dans une garniture en cuivre A, qui entoure le tube B, de sorte qu'il ne se mêle à l'oxygène qu'au point S. La flamme ne peut évidemment rétrograder au delà de ce point.

On commence par donner de l'hydrogène en ouvrant le robinet H et on l'enflamme. On ouvre alors le robinet O, jusqu'à ce qu'on ait une flamme très-faible, brûlant sans bruit.

L'or et l'argent fondent et se volatilisent avec rapidité dans cette flamme; le zinc et le fer s'y oxydent avec énergie en produisant des phénomènes d'incandescence remarquables;



(Fig. 53.)

le platine, qui résiste aux plus hautes températures de nos foyers, y fond en masses considérables, en répandant une lueur éblouissante.

Ce chalumeau est devenu, entre les mains de M. Deville, un instrument d'une haute utilité, au moyen duquel il a fondu les substances les plus réfractaires, et notamment le platine et les métaux qui l'accompagnent. La difficulté principale consistait à trouver des vases susceptibles de résister, sans se fondre ou se briser, à ces températures excessives. M. Deville y est arrivé, en substituant aux vases d'argile des vases en chaux qu'on fabrique au moment d'en faire usage, en creusant des fragments de chaux maigre ou même de certains calcaires (1).

Si l'on place une pointe de craie dans la flamme à peine visible du mélange d'oxygène et d'hydrogène, on obtient une lumière qui peut être comparée, comme éclat, à celles

(1) La figure précédente représente le chalumeau fixé sur un de ces vases en chaux pour opérer la fonte du platine.

du soleil et de la pile, et qu'on nomme la *lumière de Drummond,* du nom du savant qui le premier a réalisé cette expérience.

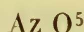
Nous reviendrons sur ce sujet à l'article de la combustion.

L'hydrogène ne s'unit pas seulement à l'oxygène ; il forme avec tous les métalloïdes des composés du plus haut intérêt qui seront étudiés à la suite de ce corps.

Disons seulement que l'hydrogène se combine directement au chlore pour donner l'acide chlorhydrique HCl, et au carbone pour fournir l'acétylène $C^4 H^2$.

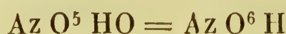
L'hydrogène mériterait, à l'exclusion de l'oxygène, le nom de générateur des acides, car les composés, appelés du nom d'*acides anhydres,* ne jouissent pas, en réalité, des caractères des acides, et ils ne prennent les propriétés des acides qu'en fixant les éléments de l'eau, c'est-à-dire en fixant de l'hydrogène.

Ainsi,



$$Az\,O^5$$

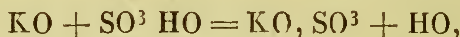
n'est pas un acide, tandis que



$$Az\,O^5\,HO = Az\,O^6\,H$$

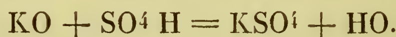
est un acide (*acide nitrique*).

Lorsqu'un sel se forme, il y a simplement substitution d'un métal à l'hydrogène. Quand, par exemple, l'acide sulfurique s'unit à la potasse, il y a remplacement de l'hydrogène par le potassium. L'expérience ne montre que cela :



$$KO + SO^3\,HO = KO, SO^3 + HO,$$

ou



$$KO + SO^4\,H = KSO^4 + HO.$$

136. **Équivalent de l'hyngdreoè.**— On prend en général, aujourd'hui, 1 d'hydrogène pour unité et pour point de départ des équivalents. Il est 12,50, par rapport à 100 d'oxygène pris pour unité.

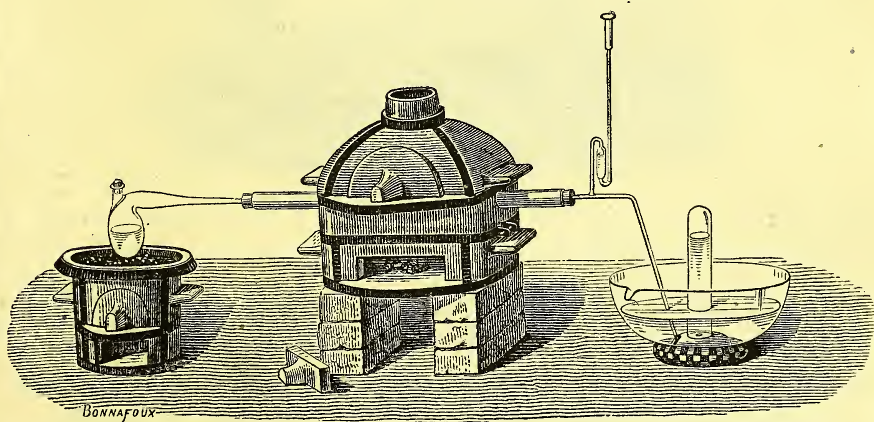
On a fixé le rapport de 12,50 à 100, ou de 1 à 8 que présentent ces équivalents, en déterminant la composition de l'eau,

qu'on considère comme formée par un équivalent d'oxygène et d'hydrogène (1).

137. **Préparation. Principes.** — L'hydrogène se retire de l'eau. Le charbon peut être employé à cet effet ; malheureusement l'hydrogène obtenu contient de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et il est impossible de le débarrasser économiquement de ce dernier. On a recours aux métaux. Les métaux précieux seuls ne décomposent pas l'eau. Quelques-uns réagissent sur elle à froid, comme le potassium et le sodium, mais on ne peut pas songer à les utiliser pour préparer l'hydrogène, parce que leur prix est trop élevé et que l'exécution en sera t dangereuse.

On décompose ordinairement l'eau par le fer ou le zinc. On opère, soit à la chaleur rouge avec de l'eau pure, soit à froid avec de l'eau aiguisée d'un acide.

C'est Lavoisier qui a fait connaître le procédé de préparation par la décomposition de l'eau au moyen du fer rouge (*fig.* 54).



(Fig. 54.)

L'appareil usité se compose d'une cornue en verre contenant de l'eau, d'un tube de porcelaine ou de fer renfermant des paquets de fils de fer, et d'un tube abducteur se rendant dans une terrine pleine d'eau.

(1) Voir la composition de l'eau.

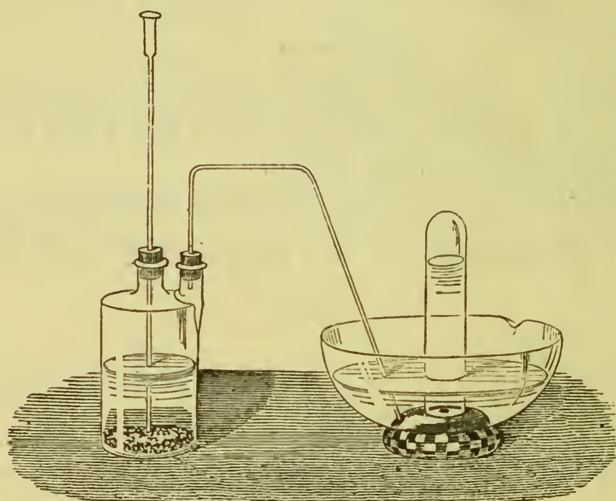
Quand le tube est rouge, on porte l'eau à l'ébullition. La vapeur est décomposée par le métal qui se change en un oxyde, dont la formule est $Fe^3 O^4$, et l'hydrogène se dégage :



$$3\,Fe + 4\,HO = Fe^3O^4 + 4\,H.$$

Ce procédé est plus dispendieux et beaucoup moins rapide que le suivant.

138. **Moyen ordinaire de préparation. Marche de l'opération.** — L'opération s'exécute dans un flacon de verre tubulé (*fig.* 55).

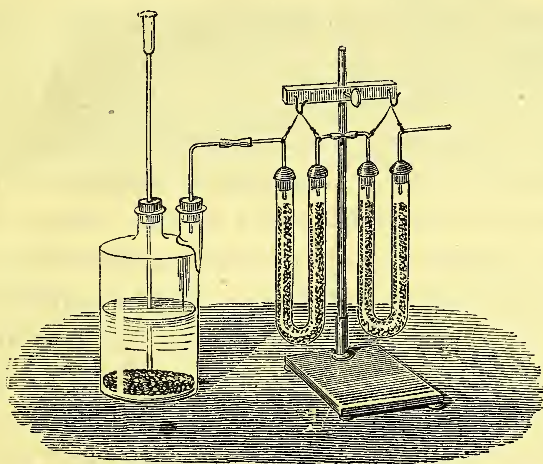


(Fig. 55.)

On place dans le flacon 150 à 200 gr. de zinc, en petites lames ou mieux en grenaille, et on y verse de l'eau jusqu'aux deux tiers de sa hauteur. A la tubulure latérale est adapté un bouchon qui donne passage à un tube recourbé par lequel le gaz est conduit dans une terrine pleine d'eau. L'ouverture centrale porte un tube à entonnoir par lequel on verse peu à peu de l'acide sulfurique du commerce. Il se déclare aussitôt une effervescence due au dégagement d'hydrogène, qu'on règle par des additions convenables d'acide. On laisse perdre deux à trois litres environ de gaz pour purger l'appareil de l'air qu'il contenait, et on recueille ensuite l'hydrogène par les moyens ordinaires.

Un vase à goulot un peu large peut remplacer le flacon précédent ; on perce deux trous dans le bouchon. Faute de zinc, on emploie le fer en fils, en copeaux ou en grenaille.

139. **Purification.** — Le zinc et le fer du commerce contiennent du carbone, du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du silicium ou une partie de ces corps. L'hydrogène naissant les attaque et les change en carbures, en sulfure, en phosphure, en arséniure ou en siliciure d'hydrogène gazeux qui souillent la pureté du gaz (*fig.* 56). On s'en débar-



(Fig. 56.)

rasse en forçant l'hydrogène à traverser deux tubes en U contenant : le premier, de la potasse qui retient le carbone, le soufre et le silicium, le second, de la pierre ponce imprégnée de bichlorure de mercure ou de sulfate d'argent qui fixe le phosphore et l'arsenic.

On peut obtenir, il est vrai, le zinc, débarrassé des matières précédentes, mais ce métal en lames n'est pas attaqué par l'eau acide. Il suffit, pour le rendre attaquable, de le toucher avec un métal plus électro-négatif que lui, comme du platine. La décomposition s'opère sous l'influence du couple ainsi formé, car le dégagement n'aurait pas lieu si l'on mettait dans le liquide acide le platine et le zinc sans qu'ils soient en contact l'un avec l'autre. L'élément électro-positif est le

zinc sur lequel se fixe l'oxygène ; l'hydrogène se dégage *sur l'autre métal*. On obtient le même effet en ajoutant à l'eau acide quelques gouttes d'une dissolution de cuivre, de platine, laquelle se décompose pour donner un dépôt de cuivre ou de platine sur le zinc.

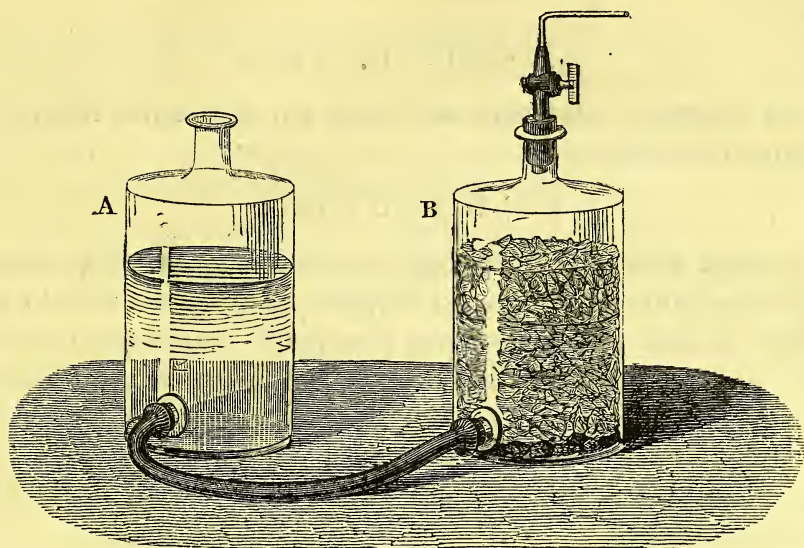
Si l'on réussit avec le zinc ordinaire, c'est en raison des impuretés qu'il contient et notamment du plomb qui est en quantité notable ; on aperçoit distinctement le gaz hydrogène qui se dégage sur les *rugosités*, non attaquées par l'acide, qui sont formées par les métaux étrangers du zinc. Ce métal peut donc être envisagé comme formé par un grand nombre de couples soudés les uns aux autres.

Du zinc *pur*, à l'état de grains fins, s'attaque avec violence et dégage de l'hydrogène d'une manière continue tandis qu'avec le même zinc en lames l'action commence et s'arrête presque aussitôt. Cet arrêt tient à ce que dans le dernier cas le métal se recouvre d'une couche adhérente et continue de bulles d'hydrogène, tandis que dans le premier cas les bulles d'hydrogène n'ont aucune adhérence pour un corps granuleux ou pulvérulent. L'état de la surface joue donc ici le rôle des matières étrangères dans le zinc ordinaire, qui consiste à empêcher que le zinc ne soit protégé contre l'action de l'acide par un vernis de bulles d'hydrogène.

S'il en est ainsi on protégera le zinc en augmentant le poli de la surface. Or c'est le résultat qu'on obtient en amalgamant le zinc des piles, et alors ce métal n'est pas attaqué par l'acide quand le courant n'est pas fermé.

L'appareil précédent a l'inconvénient de dégager du gaz, alors même qu'on n'en a plus besoin, et par suite le zinc s'épuise très-vite, à moins qu'on n'enlève l'acide, ce qui en amène la perte. On se sert fréquemment aujourd'hui dans les laboratoires d'un appareil très-ingénieux qui permet de régler la dépense du gaz, et qui ne consomme du zinc et de l'acide que lorsqu'on consomme du gaz.

Ce sont deux flacons en verre munis d'une ouverture inférieure (*fig.* 57) communiquant l'une avec l'autre par un large tube en caoutchouc. On remplit l'un d'eux avec du zinc après avoir



(Fig. 57.)

toutefois placé dans le fond une petite couche de pierre ponce ou de coke. Dans l'autre on verse de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus; ce liquide passe à travers le tube de caoutchouc et attaque le zinc. Il en résulte de l'hydrogène qui chasse l'eau acide du flacon où est le zinc, et qui, par suite, arrête sa propre production puisque l'acide n'est plus en contact avec le métal. En conséquence, une fois le flacon plein d'hydrogène, la consommation de zinc et d'acide cesse. A-t-on besoin d'hydrogène, on n'a qu'à ouvrir le robinet et aussitôt il s'échappe; alors l'eau acide remonte au contact du zinc et produit du gaz tant que la dépense continue.

140. **Théorie de la réaction.** — Les produits sont au nombre de deux : l'hydrogène et le sulfate d'oxyde de zinc. L'hydrogène provient de l'eau, puisque le zinc est un corps simple et que l'acide sulfurique SO^3 ne contient pas d'hydrogène. L'oxygène de l'eau décomposée se porte sur le zinc et forme de l'oxyde de zinc qui s'unit à l'acide sulfurique. Cet acide ne fournit pas d'oxygène au zinc, car l'expérience montre que tout l'acide sulfurique consommé se retrouve à l'état de sulfate de zinc. On explique cette réaction de la façon suivante :



$$Zn + SO^3\,HO = ZnO, SO^3 + H$$

ou bien



$$Zn + S\,O^4\,H = H + S\,O^4\,Zn.$$

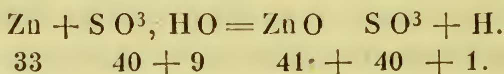
On pourrait remplacer cet acide par de l'acide chlorhydrique très-dilué :



$$Zn + H\,Cl = H + Zn\,Cl.$$

Le zinc seul ne décomposerait pas l'eau, parce qu'il n'a qu'une affinité faible pour l'oxygène, mais cette affinité se trouve exaltée par la présence d'un acide, parce que l'oxyde de zinc est basique et que l'acide sulfurique a une grande tendance à saturer les bases. Nous avons indiqué plus haut (139) la cause toute physique en vertu de laquelle le zinc pur ne décompose pas l'eau sensiblement, en présence de l'acide sulfurique pur.

Les quantités de matières réagissantes et produites se déduiront sans difficulté de l'égalité :



$$\begin{array}{llll} Zn + & S\,O^3,\,H\,O = & Zn\,O \quad S\,O^3 & + H. \\ 33 & 40 + 9 & 41 + 40 & + 1. \end{array}$$

Supposons qu'on emploie 200 grammes de zinc.

1° Ils fournissent 6 grammes ou 67 litres d'hydrogène :

$$\frac{33\,\text{gr.}}{1\,\text{gr.}} = \frac{200\ \text{gr.}}{x}.\ x = 6\ \text{gr.}$$

$$\frac{6{,}000}{0{,}089} = 67\ \text{litres},\ 4.$$

2° Ces 200 grammes de zinc exigent 297 grammes d'acide sulfurique monohydraté :

$$\frac{33}{49} = \frac{200}{y}.\ y = 297\ \text{gr.}$$

3° Ils forment, en même temps que 67 litres d'hydrogène, 491 grammes de sulfate de zinc :

$$\frac{33}{81} = \frac{200}{z}.\ z = 491\ \text{gr.}$$

Dans certains cas on remplace le zinc, dans la préparation

de l'hydrogène, par d'autres métaux comme l'étain, le fer, etc. D'autres fois on substitue à l'acide sulfurique ou à l'acide chlorhydrique d'autres acides non oxydants comme l'acide acétique. Dans quelques cas on prépare de l'hydrogène avec du zinc, de l'étain, de l'aluminium et des solutions alcalines.

Dans les recherches de chimie on utilise fréquemment, pour hydrogéner les corps ou les désoxyder, l'amalgame de sodium dont le métal alcalin est attaqué directement par l'eau ; l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque, ou la solution d'acide iodhydrique qui, à des degrés de concentration divers et à des températures variables, produit des réductions dont on peut mesurer l'énergie. On pourra, peut-être dans l'avenir, retirer l'hydrogène de l'eau sous l'influence de la chaleur seule (158).

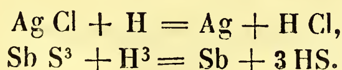
141. **Emploi de l'hydrogène dans les laboratoires.** — L'hydrogène joue un rôle très-important dans les laboratoires, comme agent *réducteur*, c'est-à-dire pour enlever aux composés oxygénés, chlorés, sulfurés, etc., l'oxygène, le chlore, le soufre, etc., parce qu'il a une grande tendance à s'unir non-seulement à l'oxygène pour former de l'eau, mais encore au chlore, au soufre et en général aux métalloïdes pour former des composés stables, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique, etc.

Fait-on passer un courant d'hydrogène sur du sesquioxyde de fer, chauffé légèrement dans un tube horizontal, comme le montre la figure ci-jointe, on voit la couleur ocreuse de ce composé disparaître, et faire place à la teinte brune du fer métallique ; de la vapeur d'eau s'échappe abondamment du tube (*fig.* 58). La réaction est simple :

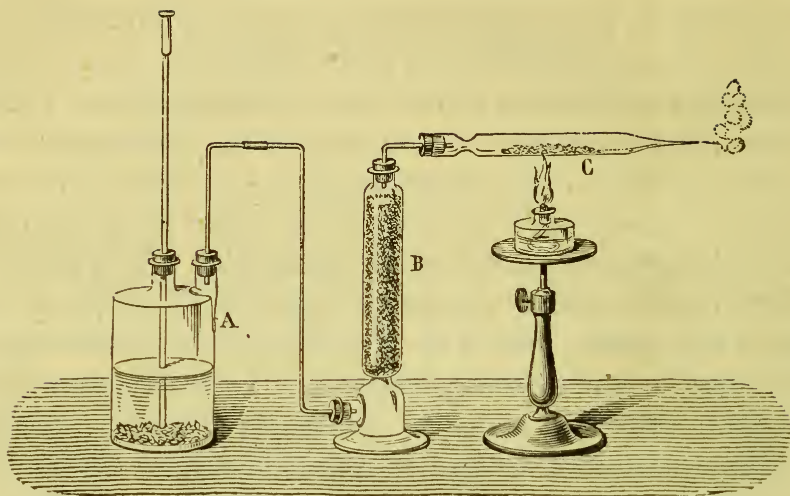


$$Fe^2\,O^3 + H^3 = Fe^2 + 3\,HO.$$

La réduction du chlorure d'argent, celle du sulfure d'antimoine s'opèrent dans les mêmes circonstances et donnent des résultats analogues,



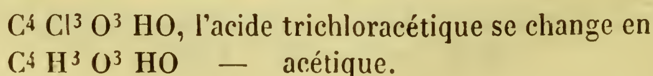
$$AgCl + H = Ag + HCl,$$
$$SbS^3 + H^3 = Sb + 3\,HS.$$



(Fig. 58.)

Ces réductions exigent une température élevée; mais on peut obtenir des réductions par l'hydrogène, à froid, en produisant ce gaz dans le liquide même où doit s'opérer la réaction. On exprime ce fait en disant que l'hydrogène *à l'état naissant* est un agent réducteur plus énergique que l'hydrogène préalablement isolé. Si l'on précipite du chlorure d'argent en versant du nitrate d'argent dans du chlorure de sodium, et qu'on ajoute dans ce vase du zinc et de l'eau acidulée, on voit disparaître la teinte blanche du chlorure d'argent, et se former une matière brune qui est de l'argent métallique. L'hydrogène naissant réduit donc à froid le chlorure d'argent.

En chimie organique on emploie fréquemment l'hydrogène naissant comme réducteur. Ainsi, on enlève l'oxygène à la nitro-benzine et on la change en aniline par l'action de l'acide acétique ou d'un acide minéral étendu sur du fer, ou encore par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque. On transforme les acides acétiques chlorés en acide acétique au moyen de l'amalgame de sodium; ce dernier métal dégage de l'hydrogène dont une partie enlève le chlore, et dont l'autre pénètre à sa place dans la molécule :

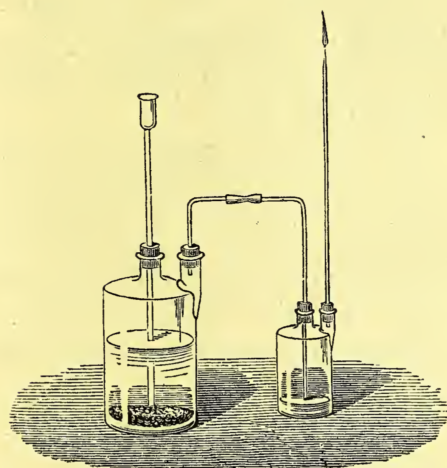

$C^4 Cl^3 O^3 HO$, l'acide trichloracétique se change en
$C^4 H^3 O^3 HO$ — acétique.

L'acide tartrique et l'acide malique sont ramenés à l'état d'acide succinique par l'hydrogène de l'acide iodhydrique.

142. **Emploi pour l'éclairage.** — On a fait un grand nombre de tentatives pour appliquer l'hydrogène à l'éclairage. Passy a été longtemps éclairé par ce moyen.

L'hydrogène se rendait dans un bec cylindrique surmonté par un réseau de fils fins de platine qui, se trouvant ainsi portés au rouge dans la flamme, la rendaient très-brillante. On a renoncé à ce système parce que les fils devenaient cassants et ne tardaient pas à se désagréger et à se briser.

On a tenté aussi de rendre l'hydrogène éclairant, en le saturant de carbures d'hydrogène (*fig.* 59).



(Fig. 59.)

L'expérience réussit très-bien en petit, si l'on fait passer de l'hydrogène dans un flacon renfermant de la benzine. Le gaz brûle avec une flamme blanche et éclairante.

L'éclairage des rues par ce moyen donnerait des résultats très-variables; pendant les chaleurs le gaz serait éclairant, mais pendant les froids il le serait à peine, parce que les carbures d'hydrogène, qui sont très-liquéfiables, se condenseraient dans les tuyaux de conduite.

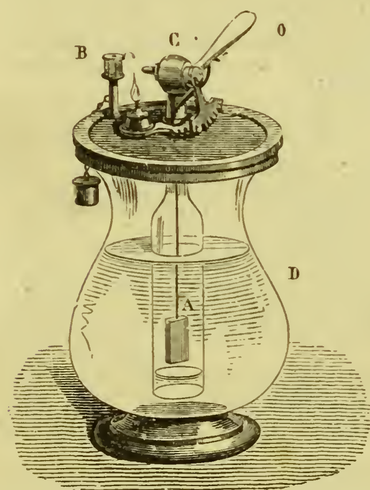
L'emploi de l'hydrogène pour l'éclairage des lieux habités n'est pas possible parce que la préparation économique de ce gaz ne peut être réalisée que par la décomposition de l'eau par le charbon, et qu'alors il contient toujours de très-fortes proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le premier de ces gaz n'a que l'inconvénient de diminuer le pouvoir éclairant, mais le second est très-vénéneux, et le danger qu'il présente est d'autant plus grand qu'il est sans

odeur, et, par suite, que rien n'avertit d'une fuite dans les tuyaux ou dans les appareils.

Emploi du mélange d'oxygène et d'hydrogène. — La chaleur dégagée dans la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène a été utilisée par M. H. Sainte-Claire Deville pour fondre les corps les plus réfractaires. M. Desbassyns de Richmond en a tiré parti pour opérer la soudure des métaux au moyen de ces métaux eux-mêmes coulés sur les deux surfaces à réunir; cette soudure, faite sans le secours d'aucun métal étranger, comme le sont des soudures ordinaires, se nomme *soudure autogène*. On fait un fréquent usage de ce moyen pour la soudure des lames de plomb qui servent de parois aux chambres dans lesquelles on fabrique l'acide sulfurique.

On se sert aussi de la combustion de l'hydrogène par l'oxygène de l'air, sous l'influence de la mousse de platine, dans un petit briquet que chacun connaît (*fig.* 60).



(Fig. 60.)

On introduit dans un vase en verre D, contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, une cloche renversée, fixée à un couvercle en laiton; dans cette cloche est suspendu un morceau de zinc A.

Ce métal dégage de l'hydrogène qui déprime la liqueur acide, de sorte que le zinc est bientôt soustrait à son action.

Si l'on presse sur la tige O, l'hydrogène s'échappe par la pointe effilée de la monture C, jaillit sur la mousse de platine placée dans un support B, la porte au rouge et prend feu. La mèche d'une petite lampe à huile se trouve alors dans ce jet enflammé et s'allume.

Si l'on enlève le doigt de dessus la tige O, l'appareil reprend sa position première, et le gaz cesse de se dégager. De nouvel hydrogène se reforme, de sorte que l'appareil peut, au bout de quelques instants, fonctionner de nouveau.

143. **Hydrogenium.** — Le palladium possède la remarquable propriété d'absorber plus de 900 fois son volume de gaz hydrogène. Graham, qui découvrit ce curieux phénomène, le considéra comme résultant d'une condensation pour laquelle il créa le mot : *occlusion*. Plus tard il admit que ces deux corps s'unissent pour former une combinaison chimique. Des travaux récents de MM. Troost et Hautefeuille démontrent que cette conception est vraie et que l'hydrogène forme, avec le palladium, un composé défini dont la formule est $Pa^2 H$.

Ce composé offre les propriétés générales des alliages; il est métallique, blanc, doué d'une certaine tenacité et de la conductibilité électrique des métaux; il est magnétique.

La densité de l'hydrogenium déduite de sa combinaison avec le palladium et de sa combinaison avec le potassium et le sodium serait : 0, 62, c'est-à-dire que le volume atomique de l'hydrogenium serait le plus faible des volumes connus. Néanmoins nous ferons remarquer que c'est là, non un résultat de l'expérience, mais un résultat du calcul basé sur la supposition que le métal conserve son volume dans la combinaison.

Les propriétés chimiques de l'hydrogène, ainsi condensé dans le palladium, sont différentes des propriétés de l'hydrogène ordinaire : de là le nom spécial que lui a donné M. Graham. Ainsi l'hydrogenium se combine dans l'obscurité avec le chlore et l'iode, il change les ferricyanures en ferrocyanures, il réduit le peroxyde de fer et ses sels en protoxyde et en sels de protoxyde, et il décompose le bichlorure de mercure pour donner du protochlorure et même le mercure métallique. Il faut donc l'envisager comme une variété plus active de l'hydrogène, qui est à l'hydrogène ordinaire ce que l'ozone est à l'oxygène ordinaire.

Le palladium n'est pas le seul métal qui forme une combinaison définie avec l'hydrogène. Le potassium et le sodium donnent avec ce gaz les composés $K^2 H$, $Na^2 H$, et M. Wurtz a fait connaître depuis longtemps la combinaison $Cu^2 H$.

Beaucoup d'autres métaux, au contraire, le fer, le nickel, le cobalt, absorbent peu d'hydrogène et ne donnent pas avec lui des composés chimiques définis.

Cette combinaison peut dissoudre de l'hydrogène à la façon de divers métaux, le platine notamment, et ce fait explique la différence des nombres obtenus suivant le temps de l'action, l'état du métal, etc.

Pour saturer le palladium d'hydrogène on forme avec ce métal en fils ou en lames le pôle négatif d'un voltamètre contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Le métal conserve son aspect physique. Ses dimensions augmentent sensiblement.

Pour déterminer la composition donnée plus haut, on s'appuie sur les faits suivants :

Le palladium saturé d'hydrogène est introduit dans un tube communiquant d'un côté avec un manomètre et de l'autre côté avec une machine à faire le vide, qui permet d'enlever des quantités déterminées de gaz.

Si l'on chauffe le palladium hydrogéné à une température déterminée, on observe que :

1° Tant que l'hydrogène fixé sur le métal dépasse 600 fois le volume de ce dernier la pression va en décroissant avec une grande rapidité chaque fois que l'on enlève de l'hydrogène;

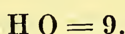
2° Lorsqu'il y a 600 v. d'hydrogène fixé sur le palladium, quantité qui correspond à la formule Pa^2H, ou moins de 600 v. de ce gaz, la pression devient constante : ce qui indique, d'une part, que la quantité d'hydrogène dépassant 600 v. est seulement dissoute dans le métal et, d'autre part, que les 600 v. de gaz forment avec 1 volume de palladium une combinaison Pa^2H. Cette combinaison est assez stable pour ne pas perdre sensiblement du gaz à la température ordinaire.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux composés :

le protoxyde HO, ou l'eau;
le bioxyde HO^2, ou l'eau oxygénée.

PROTOXYDE D'HYDROGÈNE OU EAU.

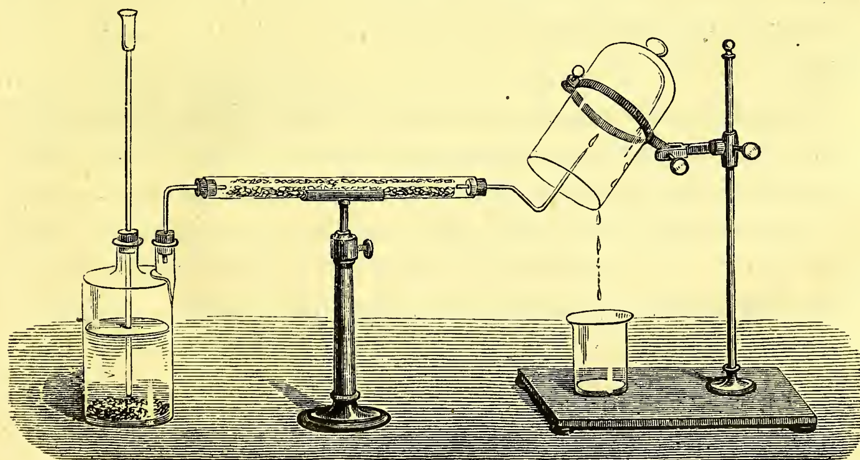


$$HO = 9.$$

		Composition centésimale :	Composition en équivalents : H = 1	O = 100	Composition en volumes :
H	=	11,11	1	12,50	2^v
O	=	88,89	8	100,00	1^v
HO	=	100,00	9	112,50	2^v

Rôle chimique de l'eau. — L'eau est le corps neutre par excellence. Elle dissout un grand nombre de substances et elle s'unit à la plupart d'entre elles.

144. **Nature de l'eau. Historique.** — L'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène. On le prouve en brûlant sous une cloche du gaz hydrogène desséché; au bout de quelques instants, l'eau ruisselle sur ses parois (*fig.* 61).



(Fig. 61.)

L'eau était un des quatre éléments d'Aristote. Les anciens n'avaient pas en vue de représenter par ce mot la simplicité de la nature de l'eau, c'est au moyen âge qu'on a donné cette interprétation à la doctrine des quatre éléments. Les anciens se proposaient seulement de peindre l'état des diverses substances en personnifiant les gaz par l'air, les liquides par l'eau, les solides par la terre, et les fluides impondérables par le feu.

Quoi qu'il en soit, à la fin du dix-huitième siècle, Macquer écrivait : « Nous admettrons à présent, comme principes de tous les composés, les quatre éléments, le feu, l'air, l'eau et la terre. » Aussi, la découverte de la composition de l'eau n'a-t-elle été reconnue qu'après huit années de discussion (1776-1784) entre les hommes les plus éminents : Cavendish, Watt, Lavoisier, Priestley, Monge, Laplace, etc.

Dès 1776, Macquer et Sigaud Lafond en France, et Waltire en Angleterre, constatèrent que l'air inflammable (*hydrogène*) produit de l'eau en brûlant.

En 1781, Cavendish reprit ces expériences, en substituant à l'air, l'air déphlogistiqué (*oxygène*), et il reconnut qu'on obtient l'eau, mais il ne se rendit pas compte de sa formation.

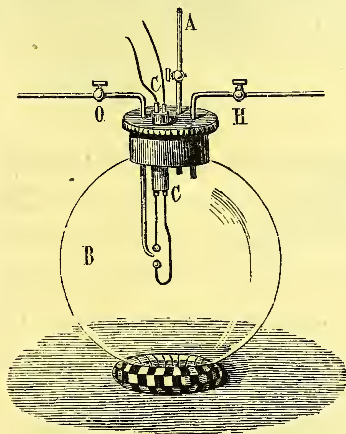
Priestley répéta les mêmes expériences et n'en trouva pas davantage l'explication.

Le célèbre Watt suivait tous ces travaux avec le plus vif intérêt, et ce fut lui qui émit le premier l'idée de la composition de l'eau, dans une lettre qu'il écrivit à Priestley, le 26 avril 1783.

Cavendish, dans un second mémoire (1784), prouva d'une façon incontestable qu'en prenant des quantités convenables d'air déphlogistiqué (*oxygène*) et d'air inflammable (*hydrogène*), on les transforme complétement en eau. Cependant, pas plus que Watt, il ne se rendit un compte exact des rapports qui lient l'oxygène, l'hydrogène et l'eau, car il dit : « Il paraît « naturel de penser que l'air déphlogistiqué (*oxygène*) est seu-« lement de l'eau privée de son phlogistique, et que l'air in-« flammable est de l'eau phlogistiquée ou même du pur phlo-« gistique, mais très-probablement le premier. »

145. **Premières déterminations qualitatives et quantitatives.** — Dans la même année (1783) où Watt découvrit la composition de l'eau, mais au mois de juin, c'est-à-dire postérieurement à la lettre de Watt à Priestley, Lavoisier et Laplace à Paris, Monge à Mézières où il était professeur à l'école du Génie, exécutèrent la synthèse de l'eau, dans des ballons fermés, par la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène sous l'influence de l'étincelle électrique, et leurs expériences, faites avec le plus grand soin, démontrèrent sans réplique : 1° que l'eau est composée, 2° qu'elle n'est formée que d'hydrogène et d'oxygène. Ils trouvèrent qu'elle contient environ 192 volumes d'hydrogène pour 100 volumes d'oxygène.

Leur appareil se composait d'un grand ballon en verre, entouré d'un grillage métallique, percé d'une large ouverture dans laquelle s'engageaient deux tiges en cuivre et trois tubes en verre (*fig.* 62).



(Fig. 62.)

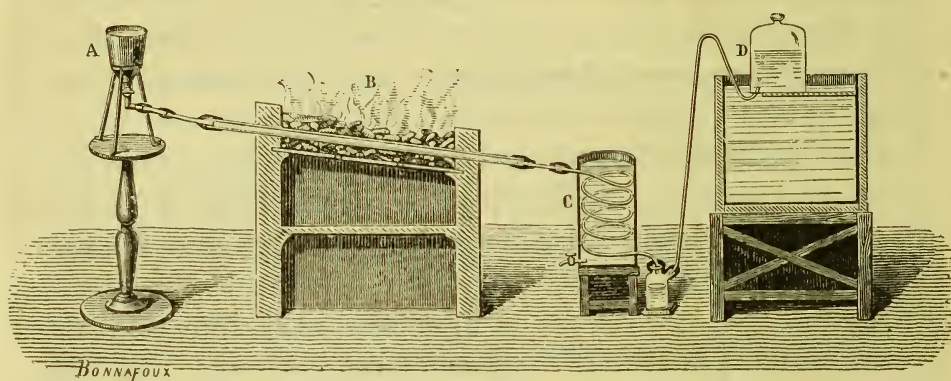
L'un des tubes, mis en communication avec une machine pneumatique, servait à faire le vide dans un ballon. Quand le vide était opéré, on remplissait le vase d'oxygène, en ouvrant le robinet du tube H qui était en communication avec un gazomètre rempli de ce gaz ; puis on faisait arriver de l'hydrogène, bulle à bulle, par un tube O. Les deux tiges en cuivre étaient isolées l'une de l'autre et de la garniture métallique du ballon ; elles se terminaient au centre par deux boules placées à un millimètre environ.

L'une des tiges était fixée à la machine électrique et l'autre communiquait avec le sol ; par ce moyen, on pouvait faire jaillir dans l'appareil un nombre indéfini d'étincelles. Ces étincelles enflammaient l'hydrogène, au fur et à mesure de son arrivée dans le ballon, de sorte qu'il n'y avait pas de dé-

tonation redoutable possible. L'hydrogène brûlait aux dépens de l'oxygène tenu toujours en excès, et la formation de l'eau se continuait tant qu'il y avait du gaz dans les gazomètres.

Le grand mérite des chimistes français est donc d'avoir donné l'explication vraie du phénomène, en écartant toutes les interprétations erronées auxquelles conduisait la théorie du phlogistique.

Lavoisier et Meunier vérifièrent cette composition, par l'analyse, dans l'appareil suivant (*fig.* 63) :



(Fig. 63.)

De l'eau, pesée avec grand soin, introduite dans l'entonnoir A muni d'un robinet, coulait goutte à goutte dans un tube de fer B contenant du fer et chauffé au rouge. L'eau, décomposée par ce métal, se condensait dans un serpentin et tombait dans un flacon, de sorte qu'on connaissait le poids de l'eau décomposée ; l'hydrogène produit était recueilli dans une cloche pleine d'eau D.

Fourcroy, Vauquelin et Séguin reprirent la synthèse de l'eau et en formèrent 12 onces. Leurs expériences vérifièrent les précédentes au point de vue général, car ils trouvèrent que l'eau est formée de 100 d'oxygène et de 205 d'hydrogène ; mais ils opérèrent, comme leurs devanciers, avec des gaz humides, et ils ne virent, pas plus qu'eux, le rapport simple qui existe entre les volumes de l'oxygène et de l'hydrogène.

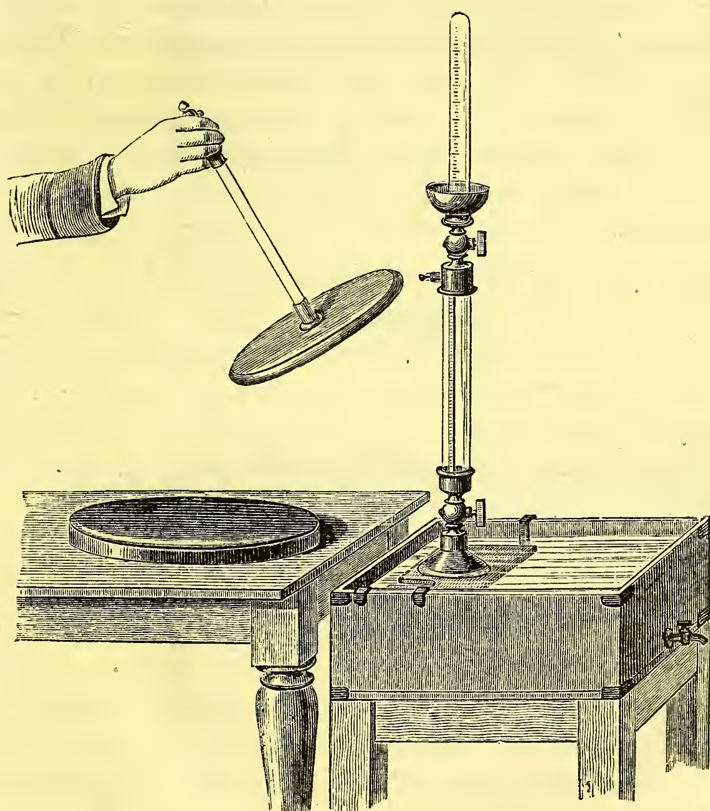
Cet honneur fut réservé à Gay-Lussac et à de Humboldt,

qui découvrirent ce fait, en 1804, par l'emploi de la méthode eudiométrique.

146. **Eudiomètres.** — On désigne sous le nom d'*eudiomètre* un tube en verre très-épais, disposé de telle façon qu'on puisse y faire passer une ou plusieurs étincelles électriques pour opérer la combustion des gaz. Les produits et les résidus de la combustion se trouvent dans l'eudiomètre et servent à vérifier les résultats.

Il y a diverses sortes d'eudiomètres.

147. 1° **Eudiomètre de Volta.** — Il consiste en un tube de verre épais, terminé à ses deux extrémités par une monture en laiton munie d'un robinet et d'une cuvette du même métal (*fig.* 64).



(Fig. 64.)

Dans la monture supérieure est percée une ouverture latérale où passe une petite tige en laiton, isolée par un enduit de cire à cacheter, et un tube de verre. La cuvette supérieure porte un pas de vis qui permet d'y fixer un tube gradué.

On commence par remplir l'eudiomètre d'eau, en le plongeant dans une cuve profonde, après avoir ouvert les deux robinets, puis on ferme le robinet supérieur et on place l'appareil sur la planchette de la cuve à eau.

On y introduit successivement 100 volumes d'oxygène et 200 volumes d'hydrogène au moyen du tube gradué; on visse ensuite ce tube dans la cuvette, et l'on fait jaillir une étincelle électrique dans l'eudiomètre, à l'aide d'une machine électrique, d'un électrophore, ou d'une bouteille de Leyde.

Un éclair sillonne le mélange, et la combinaison est instantanée. On ouvre aussitôt le robinet supérieur; si l'opération a été bien faite le résidu gazeux est insignifiant. Théoriquement, il devrait être nul; mais pratiquement il se trouve toujours quelques bulles, parce qu'au moment de la détonation, le vide s'opérant dans l'eudiomètre enlève à l'eau une partie de l'oxygène et de l'azote qui y sont dissous.

Cet eudiomètre est un appareil peu exact, qui convient surtout pour les démonstrations dans les cours. Au lieu de mesurez les gaz dans le tube gradué, on se sert quelquefois d'une petite jauge en verre munie, à la partie inférieure, d'une monture dans laquelle peut glisser une plaque de laiton, pleine dans une de ses moitiés, et percée dans l'autre d'une ouverture ayant le même diamètre que l'intérieur de la jauge (*fig.* 65).

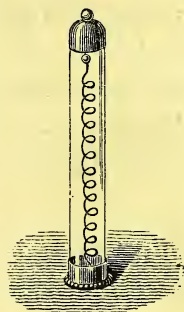




(Fig. 65.)

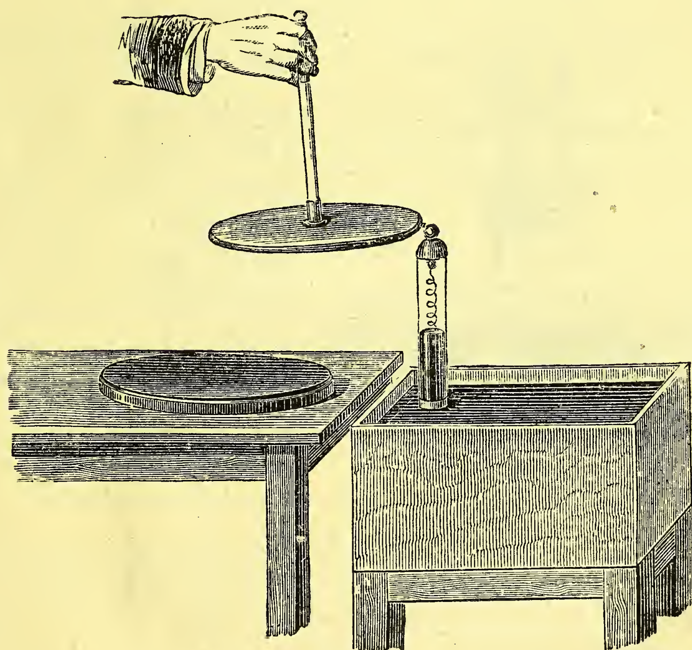
On la remplit d'oxygène, on ferme la plaque, et on retourne la jauge pour chasser l'excès de gaz qui s'est logé dans la partie de la monture qui est au delà de la plaque. La jauge est remise dans sa position première et ouverte de nouveau. L'oxygène qu'elle contient est transvasé dans l'eudiomètre. On répète deux fois cette manœuvre avec de l'hydrogène, et l'on a dans l'appareil 2 volumes de ce dernier gaz pour 1 volume du premier.

148. 2° **Eudiomètre à mercure de Gay-Lussac.** — C'est un tube en verre fort, traversé à sa partie supérieure par une tige en fer mastiquée avec soin, et muni, à sa partie inférieure, d'une monture en fer à vis qui se ferme par un couvercle du même métal (*fig.* 66).


(Fig. 66.)

On y introduit les gaz mesurés avec soin, puis une spirale en fer munie d'une boule, à sa partie supérieure, qui approche de la monture métallique sans la toucher; la spirale repose en bas sur le couvercle.

L'appareil étant fermé, on fait passer l'étincelle électrique (*fig.* 67). Le volume reste le même, mais dès qu'on débouche le couvercle, le mercure remplit entièrement l'eudiomètre, si l'on a employé précisément 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène.


(Fig. 67.)

149. 3° **Eudiomètre de Mitscherlich.** — M. Mitscherlich a fait connaître un eudiomètre plus simple encore; c'est un

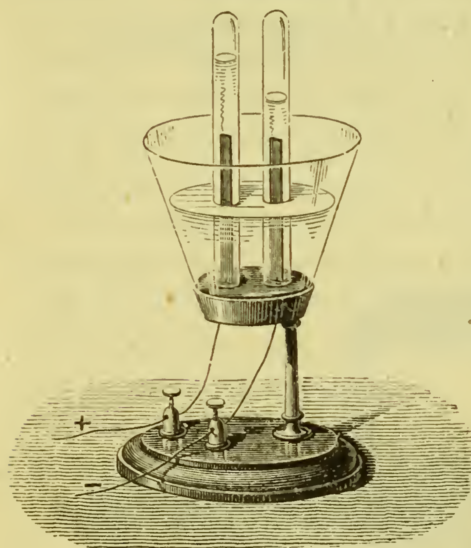
petit tube gradué, dans les parois duquel sont soudés deux fils de platine ayant leurs extrémités intérieures très-voisines l'une de l'autre (*fig.* 68).


(Fig. 68.)

150. **Analyse de l'eau par la pile.** — Nicholson et Carlisle décomposèrent l'eau, en 1800, sous l'influence du courant électrique. Leur appareil était peu perfectionné et il ne les conduisit pas à la composition exacte de l'eau.

Aujourd'hui, l'expérience se fait dans un *voltamètre* (*fig.* 69), vase en verre dont le fond est percé et traversé par deux lames de platine isolées avec soin l'une de l'autre par du mastic.

Chacune de ces lames se termine par un fil qu'on met en communication avec l'un des pôles d'une pile. Six éléments Bunsen fournissent une décomposition rapide.



(Fig. 69.)

Si l'on place de l'eau pure dans le voltamètre, la séparation des éléments de l'eau n'a pas lieu, parce que ce liquide n'est pas conducteur de l'électricité; tandis que la décomposition commence, dès qu'on ajoute à l'eau quelques gouttes d'acide sulfurique, d'un sel, ou de tout autre liquide conducteur (157). On emploie en général l'acide sulfurique, dont les éléments SO^3 ne sont pas décomposés par le courant. On recouvre les lames de deux éprouvettes graduées. Le volume du gaz, qui se dégage au pôle négatif, est double de celui qui se recueille au pôle positif. Le premier est l'hydrogène : il brûle avec une flamme faible. Le second est l'oxygène : il rallume les corps présentant encore quelques points en ignition.

Ce mode d'analyse de l'eau est peu exact, parce que l'oxygène et l'hydrogène sont solubles, et inégalement solubles dans l'eau, parce qu'il se forme un peu d'eau oxygénée, et enfin parce qu'il se produit un phénomène, connu en physique sous le nom de *polarisation des électrodes*, qui amène la condensation d'une partie des gaz dégagés sur la surface des lames de platine.

151. **Composition de l'eau.** — 1° Puisque 1 volume d'oxygène s'unit à 2 volumes d'hydrogène pour former de l'eau, on aura le rapport de poids de ces deux corps en comparant la densité de l'oxygène à la double densité de l'hydrogène :

1 volume d'oxygène pèse. . . .	1,105
2 volumes d'hydrogène pèsent. .	0,138
	1,243

Or, cette somme est sensiblement le double du nombre 0,622, qui représente la densité de la vapeur d'eau, ou le poids d'un volume d'eau; par conséquent, 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène, pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

On traduit ce fait en disant : que l'équivalent en volumes de l'oxygène représente 1 volume tandis que l'équivalent de l'hydrogène correspond à 2 volumes.

Il y a donc condensation d'un tiers, et l'équivalent de l'eau en volumes est 2 volumes.

L'équivalent en poids de l'oxygène, par rapport à 1 d'hydrogène, est donné par la proportion :

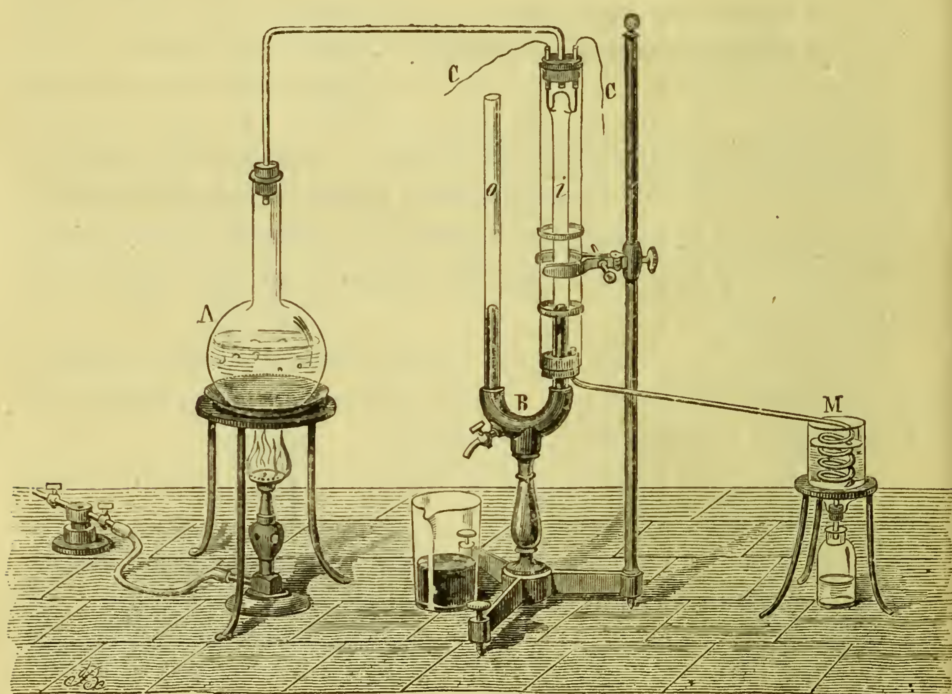
$$\frac{2 \times 0,069}{1,1056} = \frac{1}{x}.$$
$$x = 8$$

Si on adopte 100 d'oxygène pour point de départ des équivalents, l'équivalent en poids de l'hydrogène se tire de la proportion :

$$\frac{1,1056}{2 \times 0,069} = \frac{100}{y}$$
$$y = 12,50.$$

L'équivalent de l'eau, par rapport à 1 d'hydrogène, est 9. Il est 112,50 par rapport à 100 d'oxygène.

L'emploi des méthodes analytiques et synthétiques précédentes nous a permis d'établir par l'expérience que 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène. Elles ne conduisent pas à démontrer expérimentalement que ces 3 volumes s'unissent pour former 2 volumes de vapeur d'eau; nous sommes arrivés à ce résultat par le calcul. On doit à M. Hofmann une modification heureuse de l'eudiomètre qui permet de vérifier par l'expérience cette conclusion théorique (*fig.* 70).



(Fig. 70.)

Eudiomètre de M. Hofmann. — Cet appareil se compose d'un tube en verre de 50 cent. de longueur sur 15 millim. de diamètre; il est recourbé et fixé sur un support. Une des branches est ouverte, l'autre est fermée. Celle-ci porte deux fils de platine au moyen desquels on peut faire passer une étincelle dans l'intérieur.

La branche fermée est entourée d'un manchon en verre

communiquant avec un ballon en verre contenant un liquide bouillant vers 130° à 140°. L'alcool amylique ou le bromure d'éthylène remplissent avantageusement ce rôle. Les vapeurs sont condensées dans un serpentin M, puis recueillies dans un flacon.

La branche ouverte porte un tube d'échappement muni d'un robinet en verre.

On commence par remplir le tube de mercure, puis on fait passer dans la branche fermée 15 à 20 cent. d'un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène au moyen d'un tube de caoutchouc qui, pénétrant par la branche ouverte, se recourbe dans la branche fermée. Le mercure s'écoule par le robinet. On fait alors passer de la vapeur en abondance dans le manchon, afin de porter le tube eudiométrique au-dessus de 100°. Les gaz se dilatent; lorsque leur volume cesse d'augmenter on marque leur niveau avec un anneau en caoutchouc, après avoir eu soin de mettre au même niveau la surface du mercure dans les deux branches en écoulant ou en ajoutant du mercure.

On verse, alors un peu plus de mercure dans la branche ouverte, puis on la ferme avec un bouchon en liége. La colonne d'air dans cette branche doit avoir 8 à 10 cent.

On fait passer l'étincelle, on enlève le bouchon, on ramène le mercure au même niveau dans les deux branches, et on mesure le volume gazeux : il est exactement les deux tiers du mélange d'hydrogène et d'oxygène.

152. **Synthèse de l'eau par les poids.** — La connaissance de la composition exacte de l'eau est une notion trop importante pour qu'on s'en soit tenu à ces procédés, basés sur la mesure des volumes de l'hydrogène et de l'oxygène. La plus légère erreur dans la lecture de ces volumes, sur la densité de ces gaz, sur la valeur des corrections nécessaires pour ramener ces volumes aux conditions normales de température et de pression, peut altérer sensiblement le rapport des poids de ces deux corps. Ainsi, à l'époque où M. Dumas a déterminé la composition de l'eau par les poids, on admettait le nombre 1,1026 pour la densité de l'oxygène, et on hésitait

(Fig. 71.)

entre les nombres 0,0688 et 0,0687 pour la densité de l'hydrogène. Les nombres donnés plus haut sont ceux qui ont été déduits d'expériences plus récentes.

Berzélius et Dulong d'abord, M. Dumas ensuite, ont déterminé directement la composition de l'eau par une méthode pondérale dont voici le principe : on dirige un courant de gaz hydrogène pur sur de l'oxyde de cuivre pesé ; il se forme de l'eau et du cuivre,



$$\mathrm{Cu\,O} + \mathrm{H} = \mathrm{HO} + \mathrm{Cu}.$$

On recueille cette eau et on détermine son poids, ainsi que celui du cuivre. La perte de poids, éprouvée par le cuivre, représente la quantité d'oxygène entrée dans l'eau produite ; la différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène fournit la quantité d'hydrogène.

Procédé de M. Dumas. — L'appareil de M. Dumas se compose d'une première partie, où l'hydrogène est purifié, et d'une seconde partie, où la réaction se passe (*fig.* 71).

Première partie.

A. Flacon producteur d'hydro-

gène contenant du zinc et de l'eau. On y fait tomber peu à peu de l'acide sulfurique au moyen de l'entonnoir à robinet placé au-dessus.

B. Tube en U, renfermant des fragments de verre, mouillés par une dissolution de nitrate de plomb, afin de retenir l'acide sulfhydrique.

C. Tube en U, renfermant du sulfate d'argent pour tenir l'hydrogène arsénié.

D. Tube contenant, dans la première branche, une solution de potasse concentrée et dans la seconde, de la potasse solide.

D'', D''. Tubes renfermant de la potasse rougie en fragments. Ces tubes arrêtent les carbures d'hydrogène, l'hydrogène silicié et la majeure partie de l'eau.

E', E'. Tubes refroidis contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, divisés par de gros fragments de pierre ponce.

F. Tube *témoin* contenant de l'acide phosphorique. Son poids ne doit pas varier pendant l'expérience, et alors on a la preuve convaincante de la dessiccation de l'hydrogène.

Deuxième partie.

G. Ballon en verre très-peu fusible, muni de deux robinets, contenant l'oxyde de cuivre.

On chauffe ce ballon au rouge, on y dirige de l'air sec pour chasser l'humidité que peut contenir l'oxyde de cuivre, on y fait le vide et on le pèse.

Ce ballon est adapté, d'un côté, à l'appareil producteur d'hydrogène, et de l'autre, à des appareils destinés à condenser l'eau produite.

Ces appareils, pesés avec soin, remplis d'air, se composent : d'un récipient en verre H;

De deux tubes en U, J', J'' contenant, le premier, de la potasse rougie au feu, le second, de la pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique;

D'un tube témoin K, rempli de pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique, dont le poids doit rester invariable.

La réduction exige 10 ou 12 heures. Quand elle est terminée, on laisse refroidir l'appareil dans le courant d'hydrogène.

Les appareils où s'est condensée l'eau, ayant été pesés pleins d'air, doivent être pesés dans les mêmes conditions. A cet effet, on enlève le flacon A et les éprouvettes pleines de mercure qui terminent l'appareil à chaque extrémité, et on détermine une aspiration d'air sec dans l'appareil au moyen d'un flacon aspirateur rempli d'eau. De crainte que de la vapeur d'eau, venant de l'aspirateur ne pénètre dans le tube K, on interpose entre ce tube et l'aspirateur un tube L contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

On procède alors à la pesée des appareils dont le poids a été pris avant l'opération. Le ballon G est pesé vide d'air : la diminution de son poids fournit la quantité d'oxygène qui entre dans l'eau produite. L'augmentation de poids des appareils condenseurs donne cette quantité d'eau.

M. Dumas a fait 19 expériences, dans lesquelles il a préparé plus d'un kilogramme d'eau. Il a trouvé que ce corps est formé,

de 1 d'hydrogène
et de 8 d'oxygène,

ou, en centièmes,

de	11,11	d'hydrogène
et de	88,89	d'oxygène
	100,00.	

Berzélius avait admis que l'eau est composée de

1,000 d'hydrogène
et de 8,008 d'oxygène.

153. **Résumé.** — L'eau est formée,

1° *En centièmes*,

de	11,112	d'hydrogène
	88,889	d'oxygène
	100,000	d'eau.

2° *En équivalents,*

a. par rapport à 1 d'hydrogène :

de	1	d'hydrogène
et de	8	d'oxygène
	9	d'eau.

b. par rapport à 100 d'oxygène :

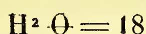
de	12,50	d'hydrogène
et de	100,00	d'oxygène
	112,50	d'eau.

3° *En volumes,*

de 2 volumes d'hydrogène
et de 1 volume d'oxygène
formant 2 volumes d'eau.

Composition moléculaire de l'eau. — Nous terminerons ce sujet en donnant la composition atomique ou moléculaire de l'eau.

La formule moléculaire de l'eau est



$$H^2 \Theta = 18$$

formée de

$$\begin{aligned} H^2 &= 2 \\ \Theta &= \underline{16} \\ & \quad 18 \end{aligned}$$

Pour faire comprendre le sens exact de cette formule nous devons entrer dans quelques détails.

Les anciens et les modernes se sont préoccupés du mode d'arrangement des particules infiniment petites, nommées atomes, dont on admet que les corps sont formés (37), (660). Beaucoup de systèmes ont été proposés; tous ont disparu parce qu'ils ne reposaient sur aucune base solide. La question a fait un pas depuis la découverte de la loi des proportions définies et multiples, et des règles qui régissent la dilatation et les combinaisons des gaz.

Théorie moléculaire ou atomique. — Nous connaissons l'hypothèse de Dalton sur la constitution des corps (39), (660). On peut la résumer ainsi : les proportions définies suivant lesquelles les corps se combinent (35) représentent les poids relatifs de leurs atomes. Nous avons également énoncé les lois de Gay-Lussac sur les volumes gazeux (68) : dès que ce savant eut découvert ces lois, il montra qu'en appliquant l'hypothèse de Dalton aux corps, envisagés à l'état gazeux, leurs densités étaient proportionnelles aux poids des atomes de ces corps ou à des multiples simples de ces poids.

Avogrado en 1811, Ampère, un peu plus tard, émirent une opinion nouvelle, base de la théorie moléculaire qui tend à prédominer aujourd'hui. Frappés de la simplicité des lois qui régissent les corps gazeux, et notamment de ce fait que les gaz des densités les plus différentes, qu'ils soient d'ailleurs *simples* ou *composés*, se dilatent et se contractent de quantités sensiblement égales pour les mêmes variations de température et de pression, ils crurent pouvoir attribuer cette constance remarquable à ce que les gaz, quelle que soit leur nature, contiennent sous le même volume le même nombre de ces particules, nommées *molécules* (39), qui, indivisibles par les agents physiques, ne sont sécables que par les moyens chimiques,

Cette hypothèse une fois admise, il en découle naturellement cette conclusion que si l'on détermine les poids d'un volume égal des divers gaz, c'est-à-dire leurs densités, les nombres obtenus indiqueront aussi les poids des molécules de ces gaz. Ainsi les densités de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau étant entre elles comme

$$0{,}069 : 1{,}1056 : 0{,}622,$$

tel sera aussi le rapport du poids des molécules de ces gaz, rapport qui s'exprime plus simplement, en partant de $H=1$ comme unité, par les nombres

$$1 : 16 : 9.$$

L'unité de volume à laquelle on rapporte tous les poids mo-

léculaires n'est pas 1 volume, mais 2 volumes, parce que, les molécules étant elles-mêmes formées d'atomes, ceux-ci auraient été représentés par des fractions, comme on va le voir un peu plus bas.

Le poids de la molécule des corps est donc le poids de 2 volumes de sa vapeur ou, ce qui est équivalent, la quantité de cette substance qui, réduite en vapeur, occupe le même volume que 2 d'hydrogène. Le poids moléculaire se confond, par conséquent, avec la double densité de celle-ci. Seulement on rapporte ces molécules à l'hydrogène et non pas à l'air comme on le fait malheureusement encore pour les densités; de telle sorte que pour avoir le poids de la molécule d'un corps il faut multiplier la double densité de sa vapeur par 14,44, rapport de la densité de l'air à l'hydrogène.

Le poids moléculaire

de l'hydrogène	est $2 \times 0{,}0693 \times 14{,}44 = 2$
de l'oxygène	est $2 \times 1{,}1056 \times 14{,}44 = 32$
de l'eau	est $2 \times 0{,}622 \times 14{,}44 = 18$

1° 2 est donc la quantité d'hydrogène qui entre dans la molécule de l'eau. La détermination de la molécule de l'acide chlorhydrique prouve qu'elle contient moitié moins d'hydrogène, c'est-à-dire 1 d'hydrogène, et l'étude de tous les composés hydrogénés démontre qu'il n'en est aucun qui renferme une plus petite quantité de ce corps : d'où nous concluons que 1, la plus petite quantité d'hydrogène qui existe dans la molécule de ses composés, est le poids atomique de ce corps, et qu'il y a 2 atomes d'hydrogène dans la molécule de l'eau.

2° La détermination de la molécule de tous les composés oxygénés a conduit à ce second résultat qu'aucune de ces molécules ne renferme une quantité d'oxygène plus petite que 16, quantité qui existe dans la molécule de l'eau : donc 16 est le poids atomique de l'oxygène, et il y a 1 atome d'oxygène dans la molécule de l'eau.

3° L'eau est donc formée de

2 atomes d'hydrogène pesant 2,

et de

1 atome d'oxygène, pesant 16.

La molécule de l'eau est représentée par $H^2 O = 18$.

En résumé, le poids de la molécule des corps se confond avec le double de la densité de leur vapeur rapportée à 1 d'hydrogène.

Les deux exemples donnés plus haut montrent que le poids de l'atome de l'hydrogène et de l'oxygène se confond avec la densité de vapeur. Ce fait est de beaucoup le plus ordinaire, mais il n'est pas absolu : les molécules du phosphore et de l'arsenic contiennent 4 au lieu de 2 atomes de ces corps, et la molécule du mercure ne renferme que 1 atome de cette substance. A quelques exceptions près, on peut dire cependant que le poids atomique des corps se confond avec leur densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou au produit de la densité rapportée à l'air par 14,44.

$$0{,}0693 \times 14{,}44 = 1$$
$$1{,}1056 \times 14{,}44 = 16.$$

On appelle corps *diatomiques* les corps qui, comme l'oxygène, s'unissent à 2 atomes d'hydrogène pour se saturer. Nous représentons l'atome de l'hydrogène par $\mathrm{\Theta}$, afin d'éviter toute confusion avec son équivalent, et nous nous rappellerons que

$$O = 8 \text{ (équivalent)},$$
$$\mathrm{\Theta} = 16 \text{ (poids atomique)}.$$

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU.

L'eau se rencontre dans la nature sous les trois états. Elle forme des bancs immenses dans les contrées polaires, elle couvre à l'état liquide la majeure partie des autres régions du globe. L'air en renferme toujours à l'état gazeux et les nuages sont formés par la condensation de cette eau. La plupart des roches sont hydratées. Les végétaux et les animaux en contiennent une proportion très-considérable. Le corps humain en renferme les 7/8 de son poids environ.

Elle est solide pendant les froids, liquide quand la tempé-

rature est modérée, et gazeuse quand on la chauffe à 100° sous la pression de $0^m,76$.

154. **Eau solide.** — La glace est très-dure lorsqu'elle est à une température éloignée de son point de fusion. Ainsi, l'on a conservé le souvenir d'une fête donnée sur la Néwa, du temps de Catherine la Grande à qui l'on bâtit un palais complétement en glace.

Lorsque la glace est à une température voisine de son point de fusion, elle devient très-fragile. Chacun sait en effet que l'on coupe facilement un morceau de glace en le piquant avec une épingle. Le capitaine Scoresby, dans les intéressantes relations de ses voyages dans les mers polaires, raconte qu'il a eu quelquefois le malheur de perdre l'homme chargé de placer dans la glace des piquets pour amarrer son navire.

La transparence de la glace est souvent très-grande. Dans quelques localités de Sibérie, les habitants bouchent leurs fenêtres avec des fragments de glace taillés que l'on soude en y versant de l'eau, qui se gèle.

La réfringence de la glace est considérable : le capitaine Scoresby raconte encore que lorsque son navire était emprisonné dans les glaces, une des grandes distractions de l'équipage était de faire des lentilles en glace, et d'enflammer des corps combustibles par la concentration de la chaleur solaire.

Il est rare d'obtenir la glace en cristaux isolés, visibles à l'œil nu; cependant, on en rencontre quelquefois dans les mares d'eau, parce que les fragments de végétaux empêchent les glaçons de se souder. Un flocon de neige est formé par la réunion d'une foule de petits cristaux qu'on distingue très-bien au microscope. Ce sont des prismes réguliers à 6 faces, qui se groupent en étoiles en formant des angles de 60° et 120°. La glace cristallise donc dans le système rhomboédrique.

La glace occupe un volume plus considérable que l'eau qui l'a formée; sa densité est exprimée par le nombre 0,916, ce qui revient à dire que 916c.c. d'eau qui se gèle fournissent un litre de glace.

Ce phénomène, qui est l'inverse de celui qu'on remarque

d'ordinaire, est providentiel, car si la glace était plus dense que l'eau, elle tomberait au fond de nos cours d'eau, et ceux-ci ne tarderaient pas à déborder. Dans ceux qui sont profonds, les chaleurs de l'été ne suffiraient pas pour fondre la glace et les inondations reparaîtraient plus fréquentes les hivers suivants.

Si ce fait est nécessaire pour le maintien de l'ordre dans la nature, il n'en a pas moins de grands inconvénients. C'est à lui qu'il faut attribuer la destruction des végétaux herbacés pendant l'hiver, la rupture des tuyaux d'eau qu'on n'a pas eu soin d'entourer de paille, et le déchaussement rapide des pavés de nos rues.

Pendant la gelée l'eau contenue entre les grains de sable qui joignent les pavés se gèle et par suite se dilate; une partie du sable sort au-dessus du niveau du pavage, et on l'enlève par le balayage. Lorsque le dégel arrive la glace fond, et il reste un petit espace vide : si la gelée et le dégel se reproduisent plusieurs fois dans l'hiver, les pavés sont en partie disjoints et ébranlés.

Quand l'eau se solidifie, sa force d'expansion est énorme : on l'évalue à plusieurs centaines d'atmosphères; une bombe remplie d'eau, et bouchée hermétiquement, éclate lorsque l'eau s'y change en glace. On donne, dans les cours, une idée de cette puissance d'expansion, en plaçant dans un mélange de glace et de sel un canon de pistolet ou un tube en fer forgé, plein d'eau et hermétiquement fermé par un bouchon métallique à vis. Un léger bruit et une projection du mélange frigorifique annoncent bientôt que le tube a éclaté, et lorsqu'on le retire, on le trouve percé d'une fente longitudinale. M. Boussingault a constaté que si l'on enferme de l'eau dans un vase de force suffisante pour qu'il résiste à la force d'expansion sans se briser, et qu'on expose ce tube à une température de — 15 à — 20°, l'eau reste liquide, car si l'on a placé une bille dans dans ce tube et qu'on le retourne on entend le bruit qu'elle produit en tombant sur le fond. Si à ce moment on débouche le tube, l'eau se solidifie dès que l'ouverture a lieu, c'est-à-dire aussitôt que la dilatation peut se produire.

155. **Eau liquide.** — L'eau fond, en absorbant 79 calories, à une température qu'on a prise pour le point 0° du thermomètre Réaumur et du thermomètre centigrade. On veut dire par ces mots que la glace absorbe en se fondant la dose de chaleur nécessaire pour élever le même poids d'eau de 0° à 79°.

L'eau, qui est incolore en petite masse, est parfaitement bleue lorsqu'on la voit sous une grande épaisseur dans certaines grottes d'Italie, à l'abri de toutes les causes qui altèrent sa teinte. La nuance verte ou jaunâtre qu'elle possède d'ordinaire tient aux végétaux et aux parties terreuses qui s'y trouvent.

L'eau est extrêmement fade; elle est sans odeur, élastique et compressible : cette dernière propriété a été longtemps révoquée en doute. Ce liquide, au lieu de se dilater comme les autres liquides quand sa température s'élève, se contracte jusqu'à 4°, point où est le maximum de densité de l'eau, que les physiciens ont choisi comme unité pour la comparaison des densités des corps liquides et solides, et auquel on a rapporté notre unité pondérale, le gramme (poids d'un centimètre cube d'eau à 4°). Ce maximum de densité est une nouvelle preuve de l'ordre admirable qui existe dans la nature. Si l'eau à 0° était plus dense que l'eau à 4°, elle descendrait dans le fond des lacs et des mers, et, s'y accumulant, elle compromettrait l'existence des êtres qui y vivent.

La densité de l'eau étant représentée par 1, celle de l'air est 0,0012802, de sorte qu'un poids d'eau est 770 fois plus grand que celui du même volume d'air.

L'eau possède une chaleur spécifique très-forte, exceptionnelle, si on la compare à celle des oxydes métalliques analogues. Ce fait est encore nécessaire au maintien de l'harmonie dans la nature, car si la chaleur spécifique de l'eau était faible, il se produirait sans cesse, à la surface de la terre, des variations brusques dans la température qui amèneraient les désordres les plus grands dans la vie des végétaux et des animaux; tandis que, par suite de cette propriété, les masses énormes d'eau qui couvrent le globe font l'office de régulateur de la chaleur

à la surface du globe. La chaleur latente très-considérable nécessaire à la fusion et à la vaporisation de l'eau joue un rôle analogue.

156. **Eau en vapeur.** — L'eau entre en ébullition, sous la pression de 76^{cm}, à une température qui a servi à fixer le point 100 du thermomètre. Elle absorbe 540 calories pour passer de l'état liquide à l'état gazeux. Ce point d'ébullition s'élève quand la pression augmente ; il diminue quand la pression baisse. La densité de la vapeur d'eau est 0,622, celle de l'air étant 1 [1].

Lorsqu'on porte au rouge un vase métallique, comme une capsule de platine ou de cuivre, et qu'on y fait tomber de l'eau goutte à goutte, de façon à ne pas abaisser la température au-dessous de 171°, cette eau se dispose en une grosse goutte qui s'évapore à peine. Si on laisse refroidir la capsule, cette eau se vaporise instantanément, quand la température devient inférieure à 171°.

La lenteur de l'évaporation provient de ce que le liquide n'est pas à une température supérieure à 97°, ce qui tient à ce qu'il ne touche pas le fond de la capsule et qu'il en est séparé par une couche de vapeur d'eau : on peut en effet réaliser cette expérience dans une capsule percée de trous, sans que l'eau s'écoule.

Cette propriété est d'ailleurs commune aux autres liquides.

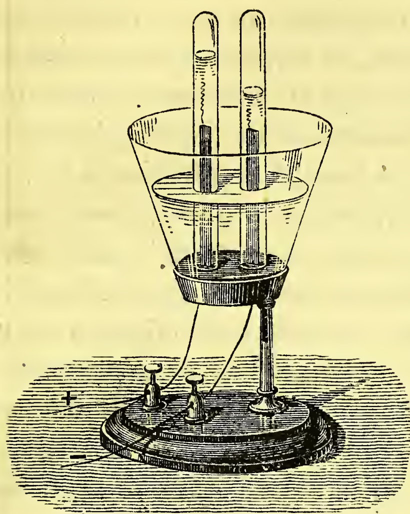
Ces phénomènes sont connus sous le nom de phénomènes de *caléfaction,* ou d'*état sphéroïdal*, en raison de la forme qu'affectent les liquides dans cette circonstance.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

157. **Le courant électrique décompose l'eau** (*fig.* 72).

Nous avons vu que l'eau pure n'est pas décomposée par le courant, et qu'il est indispensable d'y ajouter un acide, un alcali, ou un sel. D'après M. Bourgoin, l'eau rendue acide, alcaline, ou saline ne se décompose pas à proprement parler;

[1] On trouvera décrits dans les traités de physique les phénomènes qui accompagnent les changements d'état de l'eau.



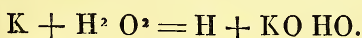
(Fig. 72.)

c'est l'acide, l'alcali, le sel hydratés qui subissent l'action du courant, et l'eau ne joue que le rôle d'agent hydratant ou dissolvant. En plaçant les deux électrodes dans des compartiments égaux ne communiquant l'un avec l'autre que par une ouverture très-petite, il a constaté, en opérant sur de l'eau alcaline, que l'alcali s'accumule au pôle négatif et que l'oxygène recueilli au pôle positif est égal à l'oxygène contenu dans la potasse électrolysée. On a :



$$KO\,HO = K + H + O^2.$$

Le potassium formé réagit sur l'eau et donne de l'hydrogène en même temps que la potasse se régénère,



$$K + H^2\,O^2 = H + KO\,HO.$$

L'hydrogène résulte de deux sources, et l'oxygène provient exclusivement de la potasse.

Lorsqu'au contraire on décompose par la pile de l'eau acidulée par l'acide sulfurique on observe que l'acide se concentre au pôle positif; c'est l'acide hydraté O^3, 3HO, qui subit l'action.

158. **Dissociation de l'eau.** — Pour démontrer la dissocia-

tion de l'eau, on enferme un tube en terre poreuse dans un tube en porcelaine, et on place cet appareil dans un fourneau muni d'un fort tirage. On fait alors arriver de la vapeur d'eau dans le tube intérieur et un courant d'acide carbonique dans l'espace annulaire. Les gaz se diffusent à travers le tube poreux. Or l'hydrogène traverse en plus grande proportion la membrane poreuse et se retrouve dans le tube extérieur; l'oxygène libre, au contraire, se rencontre avec de l'acide carbonique dans le tube intérieur. L'acide carbonique a pour effet de rendre moins intime le mélange d'oxygène et d'hydrogène dissociés, et il s'oppose ainsi à leur recomposition; on s'en débarrasse en l'agitant avec une solution alcaline.

On peut réaliser la dissociation de l'eau sans tube poreux avec de la vapeur d'eau entraînée par un courant de gaz carbonique, mais les quantités de gaz obtenues dans le même temps sont beaucoup moindres. Cela tient à ce qu'une proportion plus forte d'oxygène et d'hydrogène qui ne sont pas séparés l'un de l'autre par l'action du tube poreux se recombine dans les parties moins chaudes de l'appareil.

Lorsqu'on fait passer simplement un courant rapide de vapeur d'eau pure dans un tube de platine violemment chauffé, la dissociation n'a pas lieu, tant par suite de l'absence d'un gaz étranger dont le rôle est d'isoler l'oxygène de l'hydrogène, que parce que la chaleur latente de la vapeur d'eau s'oppose au refroidissement rapide, et alors les gaz séparés se recombinent dans les parties moins chaudes du tube.

159. **Action dissolvante de l'eau.** — L'eau agit dans un grand nombre de cas sans se détruire et sans attaquer les corps; elle les dissout.

160. **Action de l'eau sur les sels.** — Trois cas peuvent se présenter. Ou bien le sel se dissout, ou bien il reste insoluble, ou enfin il se décompose.

Le premier cas est le plus ordinaire.

L'insolubilité des sels n'est jamais absolue : au premier rang d'insolubilité se placent le chlorure d'argent et le sulfate de baryte.

Les sels décomposables par l'eau sont ceux qui sont formés

soit par un acide, soit par une base faible, insoluble; nous citerons les stéarates alcalins et les sels de bismuth, d'étain, d'antimoine. L'azotate de bismuth, $Bi^2O^3, 3 AzO^5$, se dissout dans une petite quantité d'eau; si l'on verse cette dissolution dans une grande masse de ce liquide, un azotate de bismuth très-basique se dépose, et il reste en solution le sel complémentaire, renfermant beaucoup d'acide. L'inverse a lieu quand on opère avec le stéarate de potasse; c'est du stéarate acide qui se précipite. En résumé, l'élément insoluble se dépose, entraînant avec lui des quantités variables mais toujours faibles de l'élément soluble.

Détermination de la solubilité des corps. — Il est très-important de connaître la solubilité des corps, car on utilise cette propriété dans maintes circonstances. Pour déterminer la solubilité d'un sel on en introduit un excès dans un ballon en verre avec l'eau ou le liquide dans lequel on veut déterminer la solubilité; puis, au moyen d'une étuve bien réglée, on maintient pendant une heure environ ce vase à la température pour laquelle on cherche la solubilité. Ceci fait, on décante rapidement dans une capsule tarée une certaine quantité de la liqueur, en ayant soin de ne pas entraîner une partie du sel qui est au fond du vase, et l'on pèse la capsule : soit P l'augmentation de poids. On évapore à sec avec beaucoup de soin, et l'on pèse le résidu : soit p l'augmentation de poids; on en conclura que $P-p$ du dissolvant contenait p du corps soluble. On rapporte en général ces solubilités à 100 parties d'eau.

Comme les sels sont d'ordinaire plus solubles à chaud qu'à froid, il vient naturellement à l'esprit l'idée de chauffer le vase au-dessus du point où l'on veut déterminer la solubilité, et de laisser ensuite la température descendre au degré convenable. Ce procédé ne doit pas être préféré au précédent, en raison d'un phénomène qu'on connaît sous le nom de *sursaturation*[1]; lorsqu'on l'emploie, il faut avoir soin d'agiter fortement les liqueurs au moment de la décantation.

[1] Voir *Traités de physique.*

162. **Courbes de solubilité.** — Prenons pour exemple l'azotate de potasse. On trouve par le moyen que l'on vient de décrire que 100 p. d'eau dissolvent

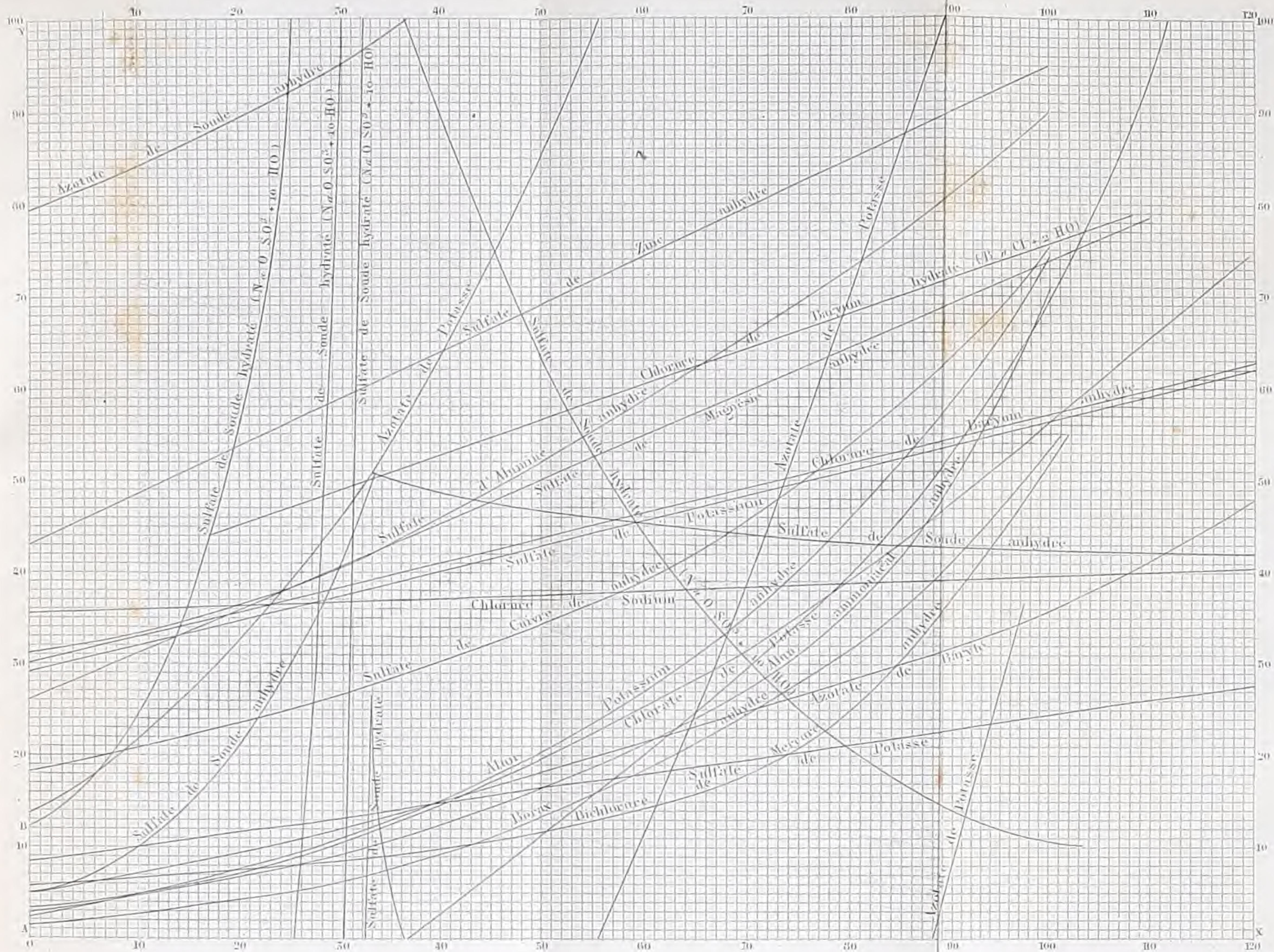
à 0°	13 parties de ce sel,	
à 5°	17	»
à 10°	21	»
à 15°	27	»
etc.	etc.	

Pour représenter graphiquement cette solubilité, on tracera sur la ligne O X des longueurs égales destinées à représenter les diverses températures; le mieux est d'employer une feuille de papier quadrillé. Aux points 0, 5, 10, 15, etc., on élèvera des perpendiculaires proportionnelles aux nombres 13, 17, 21, 27, etc., et l'on joindra les extrémités de ces lignes par un trait continu : ce trait est la courbe du sel.

En général, la solubilité des sels croît avec la température ; par conséquent, la courbe s'élève et tourne sa convexité vers la ligne des abscisses O X, comme dans l'exemple précédent. Il est cependant quelques sels, comme le sel marin, qui ne sont pas sensiblement plus solubles à chaud qu'à froid ; il est clair que la ligne de solubilité est alors à peu près droite et horizontale.

La courbe du sulfate de soude hydraté $NaO, SO^3 + 10HO$ présente une forme remarquable. Elle s'élève rapidement pour les températures comprises entre 0° et 33°; à partir de ce point elle s'abaisse vers l'axe des abscisses en lui tournant toujours sa convexité; par suite le sulfate de soude présente à 33° un maximum de solubilité. Ce fait singulier tient à un changement dans la constitution du sel; en effet, le sulfate de soude renferme 10 équivalents d'eau quand il se dépose dans une liqueur qui est à une température inférieure à 33°, tandis qu'il est anhydre lorsqu'il cristallise par évaporation d'une eau-mère maintenue au-dessus de 33°. La seconde partie de la courbe s'applique donc à un autre sel que la première.

Dans le tableau ci-joint nous donnons les courbes de solu-



Azotate de Soude anhydre
Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude hydraté
Sulfate de Soude hydraté
Azotate de Potasse
Sulfate de Potasse
Sulfate de Zinc anhydre
Potasse
Chlorure de Baryum hydraté
Chlorure de Baryum anhydre
Sulfate de Magnésie anhydre
d' Alumine anhydre
Chlorure de Potassium
Sulfate de Soude anhydre
Sulfate de Cuivre anhydre
Chlorure de Sodium
Sulfate de Soude anhydre
Alun de Potasse ammoniacal
Chlorate de Potasse anhydre
Azotate de Baryte anhydre
Alun
Borax
Bichlorure de Mercure
Sulfate de Potasse
Azotate de Potasse
Sulfate de Soude hydraté

bilité de l'azotate de potasse, du chlorure de sodium, de l'azotate de soude et du chlorure de potassium. Comme la solubilité du salpêtre est très-considérable à chaud, il aurait fallu un tableau très-haut pour la représenter. Nous avons tourné la difficulté en recommençant la courbe sur l'axe des abscisses. La quantité d'azotate de potasse dissoute à 115° est 100 + 100 + 100 + 15 = 315 p.

163. **Phénomènes calorifiques qui accompagnent la dissolution des sels. Mélanges réfrigérants.** — Lorsqu'un sel se dissout, on observe tantôt une élévation, tantôt un abaissement de température. Ce fait est dû à ce que deux phénomènes inverses peuvent se produire : 1° un phénomène chimique, qui dégage de la chaleur : c'est la combinaison de l'eau avec le sel ; 2° un phénomène physique, qui s'opère avec absorption de chaleur : c'est la dissolution proprement dite. Suivant que l'un ou l'autre prédomine, il se produit une élévation ou un abaissement dans la température (33 *ter*).

Quand on met du chlorure de calcium anhydre avec de l'eau, la température s'élève, parce que ces deux corps s'unissent et que la chaleur dégagée par la formation du composé Ca Cl, 6 H O, qui prend naissance, est supérieure à la chaleur absorbée par cet hydrate pour se *dissoudre* dans l'excès d'eau. Au contraire, cet hydrate Ca Cl, 6 HO produit un abaissement considérable de température quand il se dissout, parce qu'aucun phénomène chimique ne vient contre-balancer l'effet physique; cet hydrate est un réfrigérant très-énergique. Il est clair que le refroidissement sera beaucoup plus énergique si l'on substitue la glace à l'eau liquide, parce que l'effet frigorifique produit par la fusion de la glace viendra s'ajouter à celui qui résulte de la dissolution du sel.

Tel est le principe des mélanges réfrigérants. Voici les plus employés :

Neige	1 p.	de 0° à — 17°.
Sel ordinaire	1 p.	
Neige	2 p.	de 0° à — 45°.
Chlorure de calcium hydraté	3 p.	

Acide chlorhydrique........	5 p.	de $+ 10°$ à $- 16°$.
Sulfate de soude cristallisé...	8 p.	

164. 1° **Eau d'interposition.** — L'eau peut se trouver unie aux éléments d'un composé de plusieurs manières différentes. Lorsqu'un sel cristallise en présence de l'eau, il en reste quelquefois mécaniquement entre les feuillets cristallins. Cette eau se nomme l'*eau d'interposition;* on s'en débarrasse en exprimant entre des doubles de papier buvard le corps réduit en poudre fine.

165. 2° **Eau de cristallisation. Étuves.** — Certains sels absorbent de l'eau pour cristalliser : on les dit sels *hydratés,* par opposition avec ceux qui ne renferment pas d'eau, et qu'on nomme sels *anhydres.* Il y a toujours un rapport simple entre le nombre d'équivalents d'eau et le nombre d'équivalents de sel anhydre qui existent dans un sel hydraté. Ce rapport, invariable quand les conditions de la cristallisation sont identiques, peut changer lors que la cristallisation s'opère à des températures ou dans des circonstances différentes :

La formule du sulfate de magnésie cristallisé à	0°	est	$MgO, SO^3 + 12\,HO$.
— —	15°	—	$MgO, SO^3 + 7\,HO$.
— —	30°	—	$MgO, SO^3 + 6\,HO$.

Comme la forme cristalline varie avec la proportion d'eau, il est juste de l'appeler *eau de cristallisation.*

Quand on chauffe de 110° à 130° un sel hydraté, l'eau de cristallisation s'échappe.

La constitution des sels n'est pas modifiée par le départ de leur eau de cristallisation, car si l'on redissout le sel desséché, il se forme des cristaux semblables aux premiers et possédant une composition identique.

166. 3° **Eau de constitution.** — Certains sels renferment de l'eau qui ne se sépare qu'à une température voisine du rouge. En outre, lorsque cette eau est éliminée, la constitution du sel est modifiée, car il n'a plus la propriété de reformer le sel primitif quand on le fait cristalliser de nouveau ; ces faits justifient parfaitement le nom d'*eau de constitution* sous lequel on la désigne.

167. **Solubilité des gaz.** — Les gaz se dissolvent dans les liquides, mais cette solubilité se distingue immédiatement de la solubilité des corps solides en ce qu'elle décroît avec la température. En effet, lorsqu'on place dans le vide ou lorsqu'on fait bouillir la dissolution d'un gaz, tout ce gaz s'échappe.

Un litre d'eau dissolvant 0 ,0203 d'azote évalué à 0° et sous la pression de 760^{mm}, quand on le met en contact avec ce gaz à 0° sous une pression de 760^{mm}, on dit que 0,0203 est le *coefficient de solubilité* de l'azote à 0°.

La solubilité des gaz est soumise aux deux lois suivantes :

1° *Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un liquide, l'unité de volume de ce liquide en dissout une quantité proportionnelle à la pression que ce gaz exerce sur lui.* (Henry Bunsen.)

On utilise cette propriété dans la fabrication des eaux gazeuses. L'eau dissout son propre volume d'acide carbonique ; on parvient à faire dissoudre à l'eau 6, 8, 10, 12 fois plus d'acide carbonique en opérant sous une pression de 6, 8, 10, 12 atmosphères.

2° *Lorsqu'une atmosphère renfermant plusieurs gaz est en contact avec un liquide, chacun des gaz se dissout comme s'il était seul et s'il possédait la force élastique qui lui appartient dans ce mélange.* (Dalton.)

COEFFICIENT DE SOLUBILITÉ DES PRINCIPAUX GAZ DANS L'EAU.

Températures.	Oxygène.	Hydrogène.	Azote.	Air.	Protoxyde d'azote.	Ammoniaque.
0°	0,04114	0,01930	0,02035	0,02471	1,3052	1049,6
5°	0,03628	0,01930	0,01794	0,02179	1,0954	917,9
10°	0,03250	0,01953	0,01607	0,01607	0.9196	812,8
15°	0,02989	0,01930	0,01478	0,01822	0,7778	743,1
20°	0,02838	0,01930	0,01403	0,01704	0,6700	654,0

Températures.	Acide sulfureux.	Acide sulfhydrique.	Oxyde de carbone.	Acide carbonique.	Hydrogène protocarboné.	Hydrogène bicarboné.
0°	79,789	4,3706	0,03287	1,7967	0,05449	0,2563
5°	67,485	3,9652	0,02920	1,4497	0,04885	0,2153
10°	56,647	3,5858	0,02635	1,1847	0,04372	0,1837
15°	49,033	3,3012	0,02432	1,0020	0,03909	0,1615
20°	39,374	2,9053	0,02312	0,9014	0,03499	0,1488

(Bunsen.)

Nous savons que lorsqu'on fait bouillir la solution d'un gaz ou lorsqu'on la place dans le vide, le gaz s'échappe. Quand l'eau se solidifie, les gaz dissous se dégagent si le gaz est peu soluble, mais dans le cas où celui-ci est doué d'une grande solubilité, il se solidifieé avec l'eau.

Les lois précédentes ne s'appliquent pas rigoureusement aux gaz très-solubles. Cela tient en partie au moins à ce que ces dissolutions renferment des combinaisons chimiques; l'élévation de température qui a lieu lorsque ces gaz se dissolvent dans l'eau est une preuve de la justesse de cette explication.

Pour opérer avec rapidité la solution d'un gaz, il faut disposer l'appareil de façon que le liquide soit comprimé seulement par le gaz qu'on se propose de dissoudre; il ne faut pas, par conséquent, que le flacon soit ouvert à l'air.

On ne doit jamais abandonner longtemps un gaz dans une éprouvette sur l'eau parce qu'il s'établit à travers le liquide une diffusion entre le gaz et l'eau. Si l'on abandonne à l'air de l'eau saturée d'un gaz, celui-ci s'échappe en partie de l'eau, et de l'air entre en dissolution dans l'eau.

168. **Diffusion. Dialyse.** — C'est un savant français, Dutrochet, qui a établi le principe sur lequel repose la dialyse. Il a reconnu que lorsqu'on place dans un liquide un vase rempli d'un autre liquide, clos par une membrane poreuse, il y a un passage variable des liquides à travers la membrane. Si, par exemple, on place dans la membrane une solution de gomme et qu'on l'immerge dans de l'eau pure, il s'établit deux courants: l'un, de dehors en dedans, et l'autre de dedans en dehors; Dutrochet a donné au premier le nom spécial d'*endosmose*, au second celui d'*exosmose*. Dans le cas précédent, il entre plus de liquide dans le vase membraneux qu'il n'en sort, et alors le volume augmente dans le vase intérieur. L'inverse aurait lieu si l'eau pure se trouvait dans la poche membraneuse.

Plus tard, Graham a montré que si l'on place dans le fond d'un vase de l'eau contenant en dissolution plusieurs corps, et qu'on recouvre ce liquide d'une haute colonne d'eau en ayant

soin de la verser avec beaucoup de précaution pour que les liquides ne se mélangent pas, les substances dissoutes ne tardent pas à se répandre, à se *diffuser* dans toute la masse liquide. Graham a nommé cette dispersion la *diffusion moléculaire*; très-développée chez les corps cristallisables, tels que le sucre, les sels, etc., elle l'est au contraire à peine dans les corps incristallisables, comme l'alumine, la silice, la gomme, les matières gélatineuses. Ce savant désigne les premiers de ces corps par le nom de *cristalloïdes*, et les seconds par celui de *colloïdes.*

Si l'on place un mélange d'un corps cristalloïde et d'un corps colloïde dans un vase fermé par un diaphragme colloïdal, le premier corps traverse la membrane, le second reste dans le vase. Graham emploie pour diaphragme le *parchemin végétal,* substance qu'on prépare très-facilement en plongeant pendant un instant du papier non collé (papier à filtre) dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'eau, et en le lavant ensuite dans beaucoup d'eau. Le papier acquiert par ce traitement une très-grande ténacité. On peut employer simplement pour diaphagme des vases en terre de pipe peu cuite, ceux qui, par exemple, servent de vases poreux dans les piles. On appelle ces vases munis de diaphragmes des *dialyseurs*, et, comme à l'aide de ce procédé on sépare les corps, on appelle ce mode d'analyse *la dialyse.*

Si, par exemple, on met dans le dialyseur un mélange de teinture de tournesol et d'acide picrique, et qu'on place le dialyseur dans de l'eau, celle-ci se colore rapidement en jaune, tandis que le liquide du dialyseur prend la teinte du tournesol.

Quand on y place une dissolution de silicate alcalin ou une dissolution d'alumine dans du chlorure d'aluminium, l'alcali dans le premier cas, l'acide chlorhydrique dans le second traversent le dialyseur, et il y reste de la silice ou de l'alumine en solution aqueuse concentrée.

M. Dubrunfaut a appliqué la dialyse à la purification des jus sucrés. Ces jus contiennent différents sels, le nitre,

le chlorure de potassium, etc. Lorsque l'on a concentré ces liquides et qu'on fait cristalliser le sucre, les sels restent dans l'eau-mère et s'y accumulent, de sorte qu'après un certain nombre de cristallisations on obtient un jus qui contient 4 parties environ de sel pour 1 partie de sucre, et comme la présence des sels entrave la cristallisation du sucre, ces jus sont incristallisables.

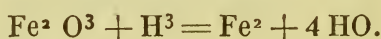
L'effet de l'osmose sur ces jus est tel qu'après l'opération les proportions de sels et de sucre se trouvent sensiblement renversées; la liqueur arrive à ne contenir que 1 partie de sels pour 4 parties de sucre.

169. **Rôle chimique de l'eau.** — Elle se combine aux corps les plus divers pour former des hydrates. On connaît des hydrates de corps simples, l'hydrate de chlore; des hydrates de composés binaires, acides et basiques, l'acide sulfurique monohydraté, la chaux éteinte; des hydrates de composés ternaires : le sulfate de soude, le sulfate de fer et beaucoup de sels sont hydratés.

Certaines substances ont une telle tendance à s'hydrater, qu'abandonnées dans l'air elles en absorbent l'humidité et se mouillent. On les nomme *substances déliquescentes* : tel est le carbonate de potasse.

Certains hydrates, au contraire, retiennent l'eau très-faiblement et la cèdent, en partie au moins, à l'air imparfaitement saturé d'humidité où on les abandonne. On les désigne sous le nom de *corps efflorescents* : tel est le carbonate de soude.

L'action de l'eau sur les divers métalloïdes et sur leurs composés est très-importante à connaître. On la fera connaître avec détails lors de l'étude de chacune de ces substances. L'eau se forme dans une foule de circonstances ; nous avons vu l'oyde de fer, décomposé par l'hydrogène, céder son oxygène à l'hydrogène



$$Fe^2\,O^3 + H^3 = Fe^2 + 4\,HO.$$

Ajoutons que l'eau se décompose dans un grand nombre de réactions; ainsi le potassium la détruit :



$$K + H^2\,O^2 = KO\,HO + H.$$

Nous verrons le chlore la décomposer,



$$Cl^2 + H^2O^2 = O^2 + 2\,H\,Cl.$$

Il y a deux enseignements à tirer de ces égalités.

En premier lieu, elles montrent que les réactions s'expliquent, comme le veut la théorie unitaire, par des substitutions. En second lieu, elles expriment un fait important.

Généralement l'hydrogène est remplacé par les métaux et il prend leur placec. L'oxygène, auontraire, est remplacé par les métalloïdes et il prend leur place.

Le soufre, le charbon attaquent également l'eau.

L'eau n'est pas attaquée seulement par les corps simples; elle se produit par double décomposition avec un grand nombre de composés. C'est ce qui se présente, par exemple, lorsqu'on verse du chlorure de phosphore dans l'eau. On a ;

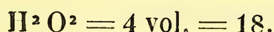


$$2\,Ph\,Cl^3 + 3\,H^2\,O^2 = 2\,Ph\,O^3 + 6\,H\,Cl.$$

C'est encore, on le voit, une substitution.

Les métaux ont été divisés en six sections, et c'est la décomposition, impossible ou plus ou moins facile de l'eau par ces métaux, qui a été la base principale de cette classification (9).

170. **Eau, type d'un grand nombre de corps.** — L'eau est un type auquel se rapportent un grand nombre de corps, les acides oxygénés, les bases, les sels, les alcools, les éthers; mais pour pouvoir représenter cette dérivation il faut attribuer à l'eau une formule et un équivalent doubles de ceux que nous lui avons attribués et la représenter par le symbole



$$H^2\,O^2 = 4\text{ vol.} = 18.$$

Eau........................	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	O^2.
Acide nitrique anhydre........	$\left.\begin{matrix}Az\,O^4\\Az\,O^4\end{matrix}\right\}$	O^2.
Acide nitrique ordinaire.......	$\left.\begin{matrix}Az\,O^4\\H\end{matrix}\right\}$	O^2.
Oxyde de potassium anhydre...	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}$	O^2.

Potasse ordinaire.............	$\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2$.
Azotate de potasse.	$\left.\begin{matrix} Az\ O^4 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$.
Alcool.........................	$\left.\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$.
Éther ordinaire................	$\left.\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \end{matrix}\right\} O^2$.
Éther azotique...	$\left.\begin{matrix} Az\ O^4 \\ C^4\ H^5 \end{matrix}\right\} O^2$.

Ces formules montrent que tous ces corps peuvent être considérés comme des produits de substitution de l'eau, qu'ils peuvent être envisagés comme de l'eau dans laquelle tout ou partie de l'hydrogène a été remplacé par des corps simples ou composés.

Nous déduirons de ces faits, 1° que la formule chimique rationnelle de l'eau est :

$$H^2 O^2 = 4 \text{ vol.} = 18;$$

2° Que, lorsque nous n'aurons pas de moyen chimique pour déterminer l'équivalent d'un corps dérivé de l'eau, nous lui donnerons pour formule celle qui représente 4 volumes, ou pour équivalent la quantité qui occupe à la température de 0° le même volume que H^2 O^2 ou encore que H^2, c'est-à-dire que $2^{gr.}$ d'hydrogène.

C'est à un chimiste français du plus haut mérite, nommé Gerhardt, que l'on doit cette conception de l'eau considérée comme type. Nous verrons que ce savant ne s'en est pas tenu à ce cas particulier, et qu'il a montré que tous les corps pouvaient être ramenés à quatre types (393).

EAU A LA SURFACE DU SOL.

L'eau qui s'évapore à la surface des eaux douces et surtout de la mer s'élève dans l'atmosphère en raison de sa faible densité. Elle y rencontre des couches de plus en plus froides, de sorte qu'à une certaine hauteur l'air se trouve saturé d'humidité.

Une cause quelconque de refroidissement amène dans cet air la précipitation d'une partie de l'eau à l'état de vésicules dont la réunion constitue les nuages. Ceux-ci donnent naissance à la neige, si la température est inférieure à 0°, et à la pluie, si la température est supérieure à 0°. La neige, la pluie retombent en raison de leur densité et se chargent, en traversant l'air, de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et des autres principes qui s'y trouvent.

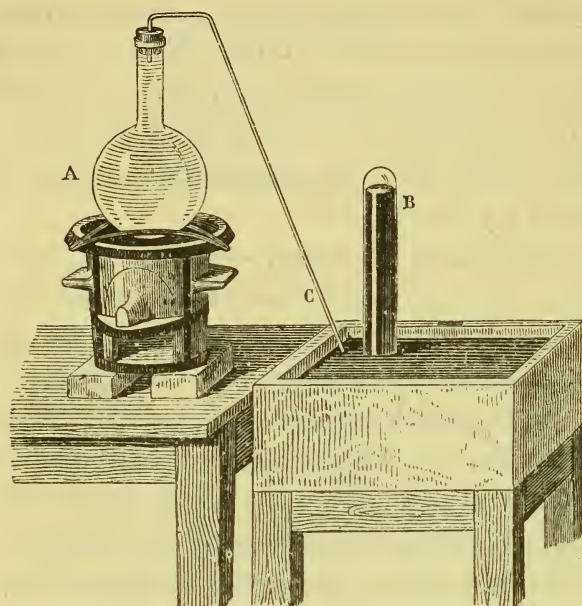
171. **Matières dissoutes dans les eaux.** — Cette eau, arrivée à la surface du sol, s'y infiltre et dissout les substances qu'elle y rencontre. Ces matières sont nécessairement variables avec la nature du sol; on y trouve, en général, du carbonate de chaux associé souvent à un peu de carbonate de magnésie, du sulfate de chaux, du chlorure de potassium, du chlorure de sodium et de la silice. Il est rare qu'on n'y observe pas aussi des traces de nitrate d'ammoniaque, d'iodures et de matières organiques. Lorsque l'eau rencontre diverses autres matières solubles, elle les dissout; ces eaux jouissent alors de propriétés spéciales, et les eaux *minérales* doivent leur emploi dans la thérapeutique aux principes solubles qu'elles ont dissous dans le sol. Les principales sont les eaux sulfureuses, les eaux alcalines, les eaux acidules et les eaux salines.

L'eau imbibée dans la terre s'en échappe par les cours d'eau; les fleuves l'emmènent à la mer, avec les matières qu'elle a dissoutes, de sorte que la mer est le réceptacle général de toutes les substances solubles qui se trouvent à la surface de la terre. Cette eau, revenue à la mer, s'en évapore de nouveau et recommence le cercle que nous venons de décrire.

Ces matières, gazeuses ou solides, servent à la formation et à l'accroissement des minéraux et au développement des végétaux et des animaux.

172. **Produits gazeux.** — Les poissons ne vivent pas dans de l'eau débarrassée d'air par l'ébullition ou par tout autre moyen. L'homme et les animaux vivant dans l'air ne peuvent pas boire impunément de l'eau privée d'air. Dans les pays montagneux et froids, où l'on n'a pour boisson que de l'eau

provenant de la fonte des neiges, on l'aère préalablement. A bord des navires on distille maintenant l'eau nécessaire à l'alimentation des passagers, puis l'on a toujours soin de l'aérer avant de la livrer à la consommation.



(Fig. 73.)

On se contente d'ordinaire, pour obtenir les gaz de l'eau, de remplir de ce liquide un ballon A (*fig.* 73) et le tube abducteur C, et de porter cette eau à l'ébullition.

Les gaz passent au-dessus de l'éprouvette, ainsi qu'une certaine quantité d'eau, mais ce liquide dissout une partie des gaz. M. Peligot évite cette perte en adaptant au tube C, par un caoutchouc, un tube en verre qui remonte dans l'éprouvette jusque vers le niveau de l'eau. Quand le gaz est réuni dans l'éprouvette on arrête le feu, ce qui fait rétrograder dans le ballon l'eau entraînée, puis on réchauffe le ballon pendant quelques instants pour chasser le gaz qui avait été dissous par cette petite quantité d'eau. En répétant une ou deux fois cette manœuvre l'eau qui passe dans l'éprouvette est tellement chaude qu'elle ne dissout pas sensiblement de gaz.

On absorbe l'acide carbonique par de la potasse et on détermine le rapport entre l'oxygène et l'azote qui constituent le résidu gazeux. En général, ces deux gaz s'y rencontrent sensiblement dans les proportions auxquelles conduit la loi des solubilités que nous avons donnée, c'est-à-dire dans le rapport de 33 à 67, lorsque l'eau est restée un certain temps exposée à l'action de l'atmosphère, tandis que la composition de ces gaz est fort différente lorsque l'eau a séjourné dans le sol.

Ainsi l'eau du puits de Grenelle, d'après M. Peligot, ne renferme à son arrivée que de l'azote et de l'acide carbonique; c'est pourquoi on la laisse toujours séjourner dans de vastes bassins avant de la livrer à la consommation.

COMPOSITION, D'APRÈS M. PELIGOT, D'UN LITRE

	D'eau de pluie.	D'eau de Seine.
	cc.	cc
Oxygène	7,4	10,1
Azote	15,1	21,4
Acide carbonique	0,5	22,6

Il y a donc beaucoup plus d'acide carbonique dans les eaux qui ont séjourné dans le sol que dans l'eau de pluie. Ce résultat trouve son explication dans ce fait qu'il existe dans la terre des matières animales et végétales en décomposition, et que le charbon de ces substances s'élimine à l'état d'acide carbonique.

Pour qu'une eau soit bonne et dite *légère*, il faut qu'elle contienne environ, par litre, 25 à 50 ou 55 centimètres cubes de gaz riches en oxygène. Elle sera *lourde* s'il y a moins de gaz et si celui-ci contient beaucoup d'acide carbonique et peu d'oxygène.

173. **Matières solides.** — Parmi les matières solides existant dans l'eau potable et nécessaires au développement des végétaux et des animaux, il faut citer la silice, et la chaux à l'état de sel. C'est la silice qui donne à la tige de blé la rigidité nécessaire pour qu'elle ne soit pas renversée par le plus léger souffle de vent. Ce sont des sels de chaux qui constituent la majeure partie des os des animaux.

Chaux. La présence du sulfate de chaux dans l'eau s'explique, sans difficulté, par sa solubilité dans ce liquide. Quant au carbonate de chaux, il est insoluble par lui-même dans l'eau, et il ne s'y trouve dissous qu'à la faveur de l'acide carbonique libre qui, suivant les uns, forme un bicarbonate de chaux soluble, et suivant les autres, fournit une dissolution pure et simple.

Pour reconnaître la présence de la chaux, on verse dans l'eau de l'oxalate d'ammoniaque, qui produit un précipité blanc d'oxalate de chaux, ou simplement on y ajoute une solution alcoolique d'eau de savon. Une eau renferme la quantité de chaux convenable quand elle devient opaline sous l'influence de ce dernier réactif; s'il se forme des grumeaux, elle est trop calcaire. On donne le nom d'eaux *crues* ou *dures* aux eaux qui renferment une quantité trop forte de sels et surtout de sels calcaires. Parmi ces eaux on distingue surtout celles où le sulfate de chaux domine, et on les connaît sous le nom d'*eaux séléniteuses*. Une eau contenant du sulfate de chaux est moins bonne qu'une eau renfermant le même poids de carbonate de cette base. L'eau sera de mauvaise qualité si elle renferme plus de 20c. gr. de sulfate de chaux ou plus de 50c. gr. de carbonate de chaux par litre. Les eaux trop calcaires sont impropres au savonnage, parce qu'il se forme une combinaison insoluble entre la chaux et les acides gras du savon[1]. Elles ne peuvent pas être employées à la cuisson des légumes, parce qu'un de leurs principes, *la légumine* s'unit à la chaux et forme dans le végétal une matière minérale très-dure. Elles ne peuvent pas servir à l'alimentation des chaudières à vapeur, parce que le sel calcaire se dépose en concrétions adhérentes sur leurs parois.

Carbonate de chaux. On reconnaît par les moyens suivants si la chaux est à l'état de carbonate : 1° Elle se trouble lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps, parce que l'excès d'acide carbonique s'échappe et que le carbonate de chaux, CaO, CO^2 se précipite; 2° quand on y verse quelques gouttes d'une solution alcoolique de bois de campêche, elle prend une teinte améthyste s'il y a un peu de carbonate, et une teinte violette si la proportion de ce sel est considérable.

Sulfate de chaux ou autres sulfates. On reconnaît la présence de l'acide sulfurique en versant dans l'eau une dissolution d'un sel de baryte. Il se forme un précipité blanc de sulfate

[1] Le savon ordinaire est un mélange de divers sels de soude solubles, le stéarate, le margarate et l'oléate de soude. Ces solutions forment avec le sel calcaire un précipité de stéarate, de margarate et d'oléate de chaux qui se coagule en grumeaux.

de baryte, insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique.

Chlorures. Lorsqu'une eau renferme des chlorures, elle précipite par le nitrate d'argent en flocons blancs, solubles dans l'ammoniaque. L'eau de mer, qui contient plus de 2 p. 100 de chlorures de sodium et de magnésium, précipite abondamment par ce réactif.

Iode. Un litre d'eau de pluie renferme de $0^{gr},00002$ à $0^{gr},00005$ de ce corps. L'eau de la mer, de la Seine et des autres rivières en contient également.

On trouve encore dans les eaux de l'ammoniaque et des azotates en petite quantité; ces substances jouent un rôle capital en agriculture, car l'azote est nécessaire aux plantes, et ce corps, à l'état d'ammoniaque et d'acide azotique, est assimilable par les végétaux.

Une eau sera de bonne qualité si, étant dans les conditions que nous avons indiquées au sujet de son aération (172), elle renferme par litre de 1 à 4 ou 5 décigrammes des matières solides dont nous venons de parler.

L'eau du puits de Grenelle en contient 142 milligrammes. Si une eau contient plus de 4 à 5 décigrammes de résidu, elle devient lourde à l'estomac.

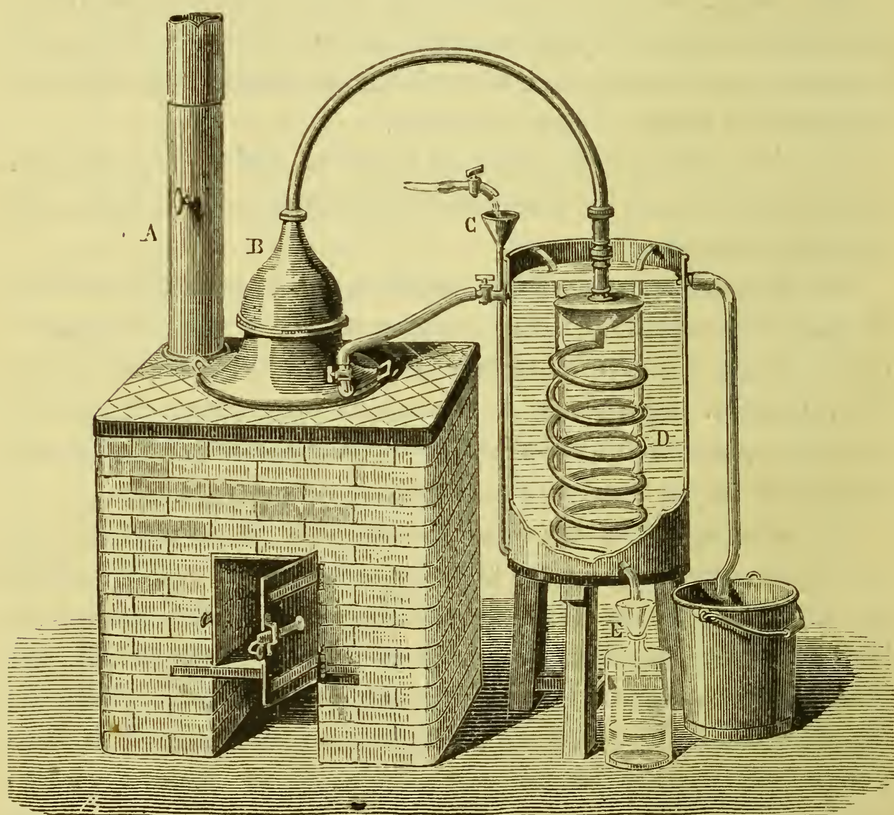
Une bonne eau ne doit pas renfermer une quantité notable de matières organiques; ces substances, en se putréfiant, donnent à l'eau une odeur désagréable, et même repoussante. On reconnaît la présence des matières organiques en versant quelques gouttes de chlorure d'or ; la liqueur se trouble par suite d'un dépôt brun d'or métallique très-divisé.

174. **Purification des eaux.** — On peut, dans certains cas au moins, rendre possible pour le savonnage l'emploi d'une eau trop chargée de sels de chaux, quand on n'agit pas sur de trop grandes quantités. Si la chaux est à l'état de sulfate, on jettera dans un cuvier plein de cette eau quelques grammes de carbonate de soude et on brassera; la chaux se précipitera à l'état de carbonate de chaux. Si la chaux est à l'état de bicarbonate, on emploiera un lait de chaux, qui, saturant l'excès d'acide carbonique, précipitera toute la chaux à l'état de carbonate de chaux neutre insoluble.

On fabrique depuis quelque temps de l'hydrate de baryte pour purifier les eaux, et notamment pour empêcher les dépôts qui se forment dans les chaudières à vapeur. L'hydrate de baryte précipite à la fois l'alumine, l'oxyde de fer, l'acide carbonique, l'acide sulfurique et la chaux.

Les eaux renferment en suspension des matières minérales et organiques qui altèrent leur limpidité; on les clarifie en les filtrant à travers un mélange de sable et d'éponges, ou à travers de la tontisse de laine. Elles contiennent souvent des substances putrides; on les désinfecte en les filtrant à travers une couche de charbon de bois.

175. **Distillation de l'eau.** — L'opération s'exécute d'ordinaire dans l'*alambic,* appareil très-usité d'ailleurs pour la distillation de l'alcool et des autres liquides volatils (*fig.* 74).



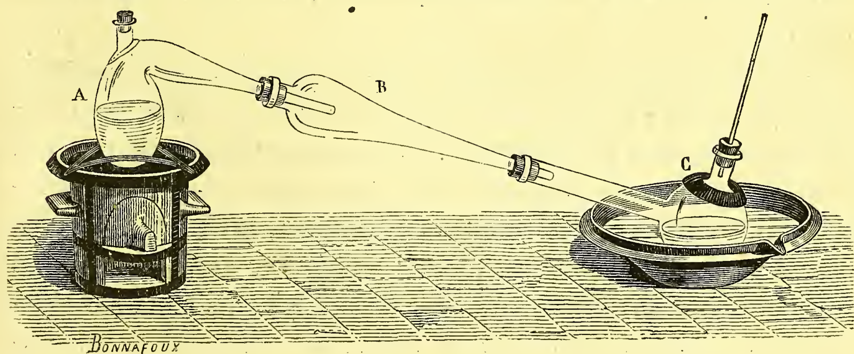
(Fig. 74.)

Une chaudière en cuivre, nommée la *cucurbite,* placée dans

un fourneau en maçonnerie, renferme le liquide volatil; elle est surmontée d'une partie B nommée le *chapiteau*. Ces deux pièces sont réunies par des bandes de papier ou de toile qu'on colle sur la jointure.

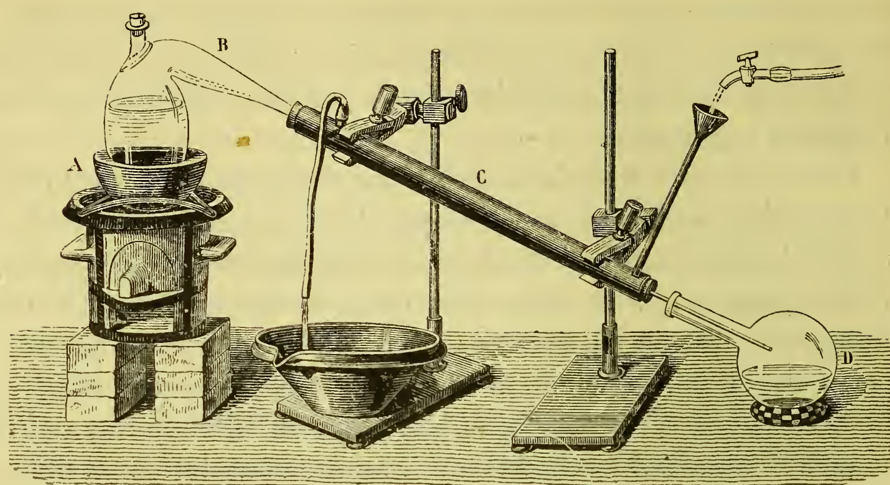
L'eau, chauffée dans la cucurbite, se réduit en vapeurs et ces vapeurs se condensent dans le *serpentin* D, entouré d'eau froide arrivant par l'entonnoir C dans le fond du vase réfrigérant. L'eau qui sert à la condensation de la vapeur s'échauffe et monte à la partie supérieure, d'où elle se déverse dans un seau. On se sert également de cette eau (*comme le montre la figure*) pour alimenter l'alambic. L'eau distillée tombe dans le vase E. Il ne faut pas que l'eau s'évapore complétement dans la cucurbite, parce qu'il pourrait se dégager un peu d'acide chlorhydrique provenant de la décomposition d'une certaine quantité de chlorure de magnésium qui existe souvent dans les eaux.

Dans les laboratoires, on remplace souvent l'alambic par un appareil en verre, composé d'une cornue A, d'une allonge B et d'un récipient C refroidi dans un vase plein d'eau. La cornue est chauffée directement, dans un bain d'eau (*bain-marie*), dans un bain d'huile ou dans un bain de sable (*fig*. 75).



(Fig. 75.)

Si le liquide est très-volatil, on substitue à l'allonge un long tube en verre, refroidi par un courant d'eau qui circule sans cesse dans un manchon en verre, ou mieux en tôle zinguée. L'eau arrive par la partie inférieure du manchon et s'échappe par la partie supérieure (*fig*. 76).



(Fig. 76.)

176. **Usages.** — Il est impossible de les énumérer tous.

A l'état de glace, on l'utilise pour produire des froids artificiels dans les laboratoires et dans l'industrie. L'usage de la glace dans l'économie domestique se répand de jour en jour. C'est un sédatif employé en médecine.

A l'état de vapeur, on s'en sert pour le chauffage, et surtout pour l'évaporation des liquides. Chacun connaît l'immense parti qu'on tire de sa force expansive, dans les machines à vapeur.

A l'état liquide, on l'emploie constamment dans l'économie domestique, dans les laboratoires et dans les arts. On l'utilise, notamment, pour dissoudre les corps avant de s'en servir, pour les séparer les uns des autres, en profitant de leurs solubilités différentes pour les faire cristalliser, pour produire des décompositions chimiques, pour les isoler mécaniquement en utilisant la différence de leur densité, etc. Parmi ces propriétés, la plus importante de beaucoup est son pouvoir dissolvant, qui est presque général et souvent très-considérable.

L'écorce terrestre est formée en grande partie de dépôts abandonnés par les eaux. Nous citerons le calcaire, le plâtre, le sel; ces dépôts se forment sans cesse au fond de nos eaux. Certaines d'entre elles les produisent sous nos yeux; quand on place dans la fontaine Saint-Allyre, en Auvergne, des

nids d'oiseaux, des feuilles, des fruits, etc., le carbonate de chaux, dissous dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique, se dépose sur eux et les minéralise à la surface.

L'eau porte dans les animaux et dans les végétaux les aliments qui leur sont nécessaires. Elle en expulse les substances inutiles ou malsaines.

La médecine l'utilise, à l'extérieur, en bains d'eau pure ou médicamenteuse; à l'intérieur, pour dissoudre les médicaments, ou même directement pour produire une transpiration salutaire.

BIOXYDE D'HYDROGÈNE OU EAU OXYGÉNÉE.

$$HO^2 = 17$$

$$\begin{array}{lrcr} H = & 5,88 & — & 1 \\ O^2 = & 94,12 & — & 16 \\ \hline & 100,00 & — & 17 \end{array}$$

Corps très-instable, très-bizarre dans ses allures.

177. **Historique. État naturel.** — Thenard, en étudiant l'action du bioxyde de barium sur les acides en présence de l'eau, remarqua une absorption d'oxygène et fut amené à découvrir, en 1818, que l'eau est susceptible de fixer un deuxième équivalent d'oxygène pour fournir un corps extrêmement bizarre dans ses allures, et plein d'intérêt au point de vue théorique.

On a cru jusqu'à ces années dernières que l'eau oxygénée ne se produit que dans des circonstances extrêmement rares. Schœnbein et d'autres savants ont montré que, au contraire, elle se forme fréquemment. Nous savons que l'ozone apparaît en général quand un corps s'oxyde dans l'air à la température ordinaire; le même fait se retrouve pour l'eau oxygénée.

Nous avons déjà vu une circonstance qui semble le démontrer. De l'ozone se forme lorsque l'eau est décomposée par la pile; on observe aussi dans ce cas une production de traces de bioxyde d'hydrogène. Il en est de même lorsque le phosphore s'oxyde à l'air humide.

Lorsqu'on agite du plomb, du cuivre ou du zinc légèrement amalgamé sous une couche d'eau peu épaisse, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, le liquide présente au bout de peu de temps les réactions de l'eau oxygénée. Agitez de l'éther avec de l'eau dans un flacon, et bientôt le bioxyde d'hydrogène pourra être décelé dans ce liquide.

On peut résumer ces divers modes de production en disant qu'il paraît se former de l'ozone, puis du bioxyde d'hydrogène, toutes les fois qu'un corps s'oxyde lentement, et à froid, en présence de l'air et de l'eau.

178. **Propriétés physiques.** — Le bioxyde d'hydrogène est un liquide incolore, inodore, neutre, doué d'une saveur métallique insupportable. Il coule comme un sirop. Sa densité est 1,452. Il n'a pu être solidifié. S'il est étendu, il ne se décompose pas au-dessous de 20°, surtout quand la liqueur est acide, tandis que s'il est concentré, il dégage des bulles d'oxygène même à 0°.

179. **Propriétés chimiques.**— Cet oxyde blanchit la peau et produit un picotement semblable à celui d'une brûlure ; il décolore les matières organiques. Il ne jouit ni des propriétés acides ni des propriétés basiques.

Son action sur les divers corps peut se ramener à trois cas généraux.

1° Cédant de l'oxygène avec facilité et à une basse température, l'eau oxygénée produit des phénomènes énergiques d'oxydation. Elle oxyde l'arsenic, et si elle est concentrée cette oxydation est accompagnée de l'inflammation de ce corps. Elle change les sulfures en sulfates, les oxydes inférieurs en oxydes plus oxygénés, et elle est capable de fournir certains suroxydes qu'on ne peut pas obtenir autrement : tels sont les bioxydes de calcium, de strontium et de cuivre. Pour les préparer, il suffit d'agiter de l'eau de baryte, de strontiane ou de chaux, ou de l'hydrate d'oxyde CuO avec un peu de bioxyde d'hydrogène ; les trois premiers se précipitent dans la liqueur en jolies écailles nacrées, le dernier se sépare sous forme d'un corps brun-verdâtre.

Le bioxyde d'hydrogène se combine directement au fer, au

magnésium, à d'autres métaux et à certaines matières organiques pour former des oxydes hydratés.

2° Il donne naissance à des phénomènes catalytiques très-nombreux.

Le charbon, le platine, l'or, l'argent, le bioxyde de manganèse en poudre, les alcalis et beaucoup d'autres corps, parmi lesquels nous citerons seulement la fibrine, matière qui constitue les fibres animales, en chassent immédiatement la moitié de l'oxygène sans s'unir avec ce gaz.

Il semble donc que dans l'action d'un grand nombre de corps sur le bioxyde d'hydrogène l'état physique du corps ait plus d'influence que sa nature chimique. Ainsi, la mousse de platine que l'on vient de porter au rouge ou que l'on a maintenue pendant quelque temps dans l'eau bouillante perd son action décomposante sur le bioxyde d'hydrogène; ce qui porte à penser que ce n'est pas le corps poreux, mais l'air condensé par celui-ci qui sert d'atmosphère pour déterminer la destruction du bioxyde.

3° Le bioxyde d'hydrogène est susceptible de produire des phénomènes encore plus bizarres avec certains corps et notamment avec l'oxyde d'argent, le permanganate et le bichromate de potasse; il désoxyde, il réduit ces corps.

Dès que le contact de l'oxyde d'argent a lieu, les deux corps se détruisent, et l'oxygène de l'oxyde d'argent, ainsi qu'un équivalent d'oxygène du bioxyde, se dégagent. L'action est tellement énergique qu'elle s'accompagne d'une vive détonation, si l'eau oxygénée est au maximum de concentration. L'opinion émise plus haut sur le rôle joué par l'état physique du corps dans ces décompositions a été appliqué à l'oxyde d'argent dans lequel l'oxygène est retenu par une affinité des plus faibles.

La solution de permanganate est décolorée dès qu'elle a le contact de l'eau oxygénée; il en résulte un oxyde inférieur du manganèse, de l'eau et de l'oxygène provenant encore des deux corps mis en réaction.

Lorsque l'on verse quelques gouttes d'eau oxygénée dans un tube contenant une solution d'acide chromique, la

liqueur prend une belle teinte bleue due à la formation d'un acide suroxygéné, l'acide perchromique, $Cr^2 O^7$. Cette réaction est très-fugitive, car presque aussitôt il se dégage de l'oxygène, et l'acide est réduit à l'état de sesquioxyde de chrome verdâtre.

Enfin l'eau oxygénée détruit l'ozone pour donner de l'eau et de l'oxygène ordinaire.

180. **Hypothèses de Schœnbein sur les états de l'oxygène.** — 1° L'ozone au contact de l'eau oxygénée détruit une quantité de cellè-ci, telle que l'oxygène qui en est chassé se trouve en volume égal à celui de l'ozone employé; 2° cet oxygène provenant de deux sources est à l'état ordinaire.

Schœnbein explique ce fait, ainsi que les actions réductrices du bioxyde d'hydrogène, en disant que l'oxygène existe à trois états. Deux d'entre eux sont actifs : le premier est l'*ozone,* il le représente par le symbole Θ ; cette variété d'oxygène existe dans les oxydes d'argent, de plomb, de manganèse que ce chimiste nomme des *ozonides.* Le second est l'*antozone,* qu'il prétend exister dans certains bioxydes, et notamment dans le bioxyde de barium et dans le bioxyde d'hydrogène qu'il appelle des *antozonides;* son symbole est Θ.

Ces deux sortes d'oxygène actif sont susceptibles de s'unir, en se neutralisant, et l'oxygène résultant de cette saturation est l'oxygène ordinaire[1].

181. **Recherche du bioxyde d'hydrogène.** — Des traces de bioxyde d'hydrogène peuvent être reconnues par les moyens suivants :

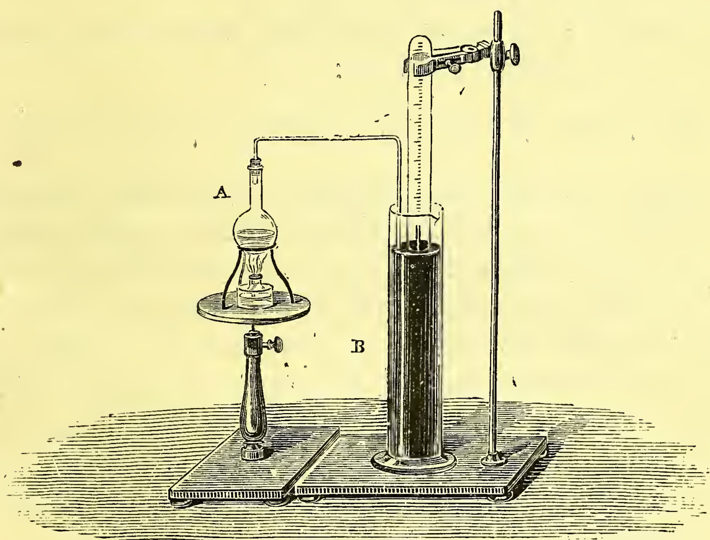
1° On ajoute à la liqueur une goutte d'acide chromique; il se forme de l'acide perchromique bleu. La teinte devient beaucoup plus manifeste si l'on verse dans la liqueur quel-

[1] Cette théorie nous paraît inconciliable avec ce fait, que le bioxyde de barium, traité par l'acide sulfurique, fournit de l'ozone. D'après les idées de Schœnbein, ce gaz devrait être de l'antozone. Suivant Brodie, le deuxième équivalent d'oxygène de l'eau oxygénée se polarise au moment où le bioxyde est détruit, et il s'oriente en sens inverse de l'oxygène du corps sur lequel il agit, pour former par son union avec ce dernier de l'oxygène inactif.

ques gouttes d'éther, car tout l'acide perchromique s'y accumule. Bientôt après la solution aqueuse prend une teinte verdâtre.

2° Une solution étendue d'hypermanganate de potasse acidulée par l'acide sulfurique est décolorée par l'eau oxygénée.

182. **Analyse.** — Pour analyser ce corps, on prend un poids déterminé d'eau oxygénée pure, qu'on étend d'une quantité d'eau quelconque pesée avec soin, et on chauffe ce mélange dans un petit ballon, auquel est adapté un tube se rendant dans une éprouvette graduée, contenant de l'air en volume connu et placée sur un vase contenant du mercure (*fig.* 77).



(Fig. 77.)

On mesure, après l'expérience, le volume obtenu, et en comparant son poids à celui de l'eau oxygénée employée et au poids de l'eau formée, on trouve qu'il est égal à celui qui est dans cette dernière : par suite la formule de ce corps est HO^2.

183. **Préparation.** — On place dans un verre à expérience, refroidi avec de la glace, environ 250 grammes d'eau et 75 grammes d'acide chlorhydrique. On y fait tomber avec lenteur

une pâte liquide, formée de bioxyde de barium réduit en poudre impalpable et d'eau. Ce mélange se dissout par l'agitation :



$$Ba\,O^2 + H\,Cl = Ba\,Cl + H\,O^2.$$

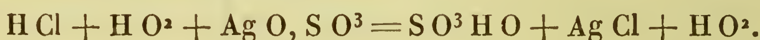
Quand la majeure partie de l'acide est saturée, on précipite la baryte par l'acide sulfurique versé goutte à goutte, pour que la liqueur ne s'échauffe pas et qu'on n'en introduise pas un excès :



$$Ba\,Cl + H\,O^2 + S\,O^3, H\,O = Ba\,O, S\,O^3 + H\,O^2 + H\,Cl.$$

On filtre et on recommence un deuxième traitement, par le bioxyde de barium, de la liqueur dans laquelle l'acide chlorhydrique s'est régénéré.

Au bout de cinq ou six saturations semblables, on traite la liqueur par le sulfate d'argent :



$$H\,Cl + H\,O^2 + Ag\,O, S\,O^3 = S\,O^3\,H\,O + Ag\,Cl + H\,O^2.$$

Le chlorure d'argent étant insoluble se précipite. On le sépare par le filtre, et on obtient de l'eau oxygénée, mêlée seulement à une grande quantité d'eau et à de l'acide sulfurique. On sature cet acide par de la baryte, et au moment de filtrer pour séparer le sulfate de baryte, on met quelques gouttes de baryte en excès pour précipiter de petites quantités d'alumine et de peroxyde de fer qui proviennent du bioxyde de barium.

La liqueur est forcément alcaline pendant le peu de temps que dure la filtration, et comme l'eau oxygénée se détruit au contact des alcalis, on en perd une partie notable.

On évapore la liqueur dans le vide à la température ordinaire, au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide très-sirupeux qui ne s'évapore plus sensiblement.

Cette préparation est extrêmement difficile ; car si la liqueur s'échauffe, ou si elle cesse d'être acide, elle se détruit avec rapidité.

Pelouze a donné un moyen beaucoup plus rapide de préparation, qui consiste à substituer l'acide fluorhydrique à l'acide chlorhydrique. On peut employer aussi l'acide hydro-

fluosilicique. L'avantage de cette substitution réside dans l'insolubilité du fluorure de barium et de l'hydro-fluosilicate de baryte qui se séparent entièrement et qui laissent le bioxyde d'hydrogène isolé de toute autre substance que l'eau.

184. **Usages.** — L'eau oxygénée sert à préparer certains oxydes singuliers, les bioxydes de strontium $Sr\,O^2$, de calcium $Ca\,O^2$, de cuivre $Cu\,O^2$. Elle a été utilisée pour la restauration de vieux tableaux dans lesquels le blanc à base de plomb avait été noirci par les émanations sulfhydriques.

AZOTE.

SYNONYME : Nitrogène.

Az ou N = 14.

Gaz permanent, très-peu soluble.

Propriétés caractéristiques. — Affinités très-faibles; cependant il se combine à l'oxygène sous l'influence des étincelles électriques.

185. **Historique.** — Ce gaz a été découvert en 1772 par Rutherford. On l'avait obtenu avant cette époque, il est vrai, mais on l'avait confondu avec l'acide carbonique.

186. **Etat naturel.** — L'azote existe dans l'air à l'état de mélange avec l'oxygène. Il fait partie de l'acide nitrique, de l'ammoniaque, des alcalis organiques.

Il entre dans la constitution des tissus animaux, et de la plupart des organes des végétaux, surtout dans leur jeune âge.

L'azote se dégage de certaines eaux minérales sulfureuses; il apparaît dans toutes les circonstances où de l'air se trouve emprisonné avec des matières oxydables comme sont les sulfures, et c'est à cette cause qu'il faut attribuer les propriétés asphyxiantes de l'air de certaines caves et de fosses d'aisance qui ne contiennent ni acide sulfhydrique, ni aucun autre gaz toxique.

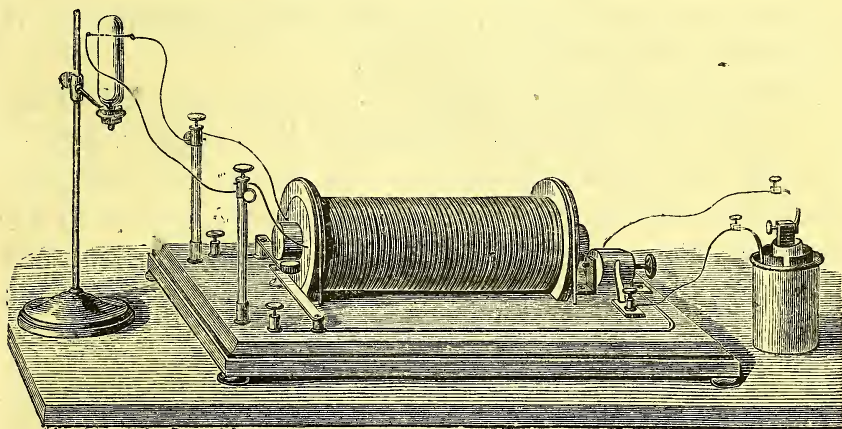
187. **Propriétés physiques.** — L'azote est un gaz sans odeur, ni couleur, ni saveur. Sa densité est 0,971 ; le litre d'azote pèse $1,293 \times 0,971 = 1,257$. Le coefficient de solubilité de l'azote est 0,020, ce qui revient à dire qu'un litre d'eau dissout 20 centimètres cubes d'azote à 0°″. Il est permanent.

188. **Propriétés chimiques.** — Il éteint les corps en com-

bustion, comme l'acide carbonique et il se distingue de ce dernier, en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. Il n'entretient pas la respiration, cependant il n'est pas délétère, car l'air que nous respirons en renferme les $\frac{4}{5}$ de son volume.

Il possède des affinités tellement faibles dans la plupart des cas, qu'on avait admis que ses propriétés étaient toutes négatives, mais aujourd'hui nous savons le reconnaître par des caractères positifs. MM. Becquerel et Fremy ont montré que si l'on fait passer un courant électrique dans un mélange d'azote et d'oxygène, le gaz devient jaunâtre par suite de la formation d'un corps nommé l'*acide hypoazotique.*

Le mélange d'azote et d'oxygène est placé dans un tube qu'on ferme ensuite à la lampe. Les étincelles sont produites par un appareil d'induction et jaillissent dans le tube, entre les extrémités très-rapprochées de deux fils de platine, soudés dans le verre et mis en communication avec les deux pôles (*fig.* 78).



(Fig. 78.)

Lorsqu'on dirige un courant d'azote sur un mélange de potasse, de soude ou de baryte et de charbon chauffé au rouge, l'azote s'unit au carbone pour donner une matière très-importante, nommée le cyanogène C^2Az, qui se combine au métal alcalin pour donner des cyanures C^2AzK, C^2AzNa, C^2AzBa.

Il s'unit directement au rouge avec le titane et quelques autres métaux. Le bore chauffé dans un courant d'azote absorbe

ce gaz, avec chaleur et lumière, en donnant naissance à un corps défini, l'azoture de bore.

Lorsqu'on fait tomber de l'eau dans un creuset fortement chauffé, la vapeur d'eau qui se dégage entraîne une petite quantité d'azotite d'ammoniaque :



$$2\,H^2O^2 + Az^2 = Az\,H^4O, Az\,O^3$$

189. **Équivalent de l'azote.** — Il est égal à 14, parce que c'est ce poids d'azote,

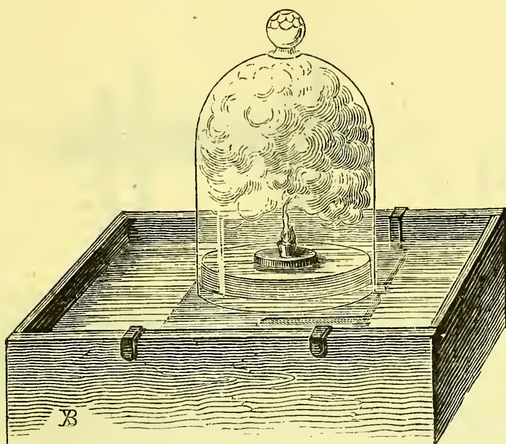
1° qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde d'azote,
2° qui entre dans 54, équivalent de l'acide azotique,
3° » » » 38 » » » azoteux,
4° » » » 17 » » l'ammoniaque,
5° qui permet de représenter de la façon la plus simple la composition des cinq oxydes de l'azote.

Ce poids 14 n'est l'équivalent de l'azote, dans l'acception rigoureuse du mot, que par rapport à 31 de phosphore, à 75 d'arsenic et à 122 d'antimoine (62).

190. **Préparation de l'azote.** — On retire ce gaz de l'air, en utilisant les réactions énergiques de l'oxygène pour le fixer sur les corps combustibles : on choisit d'ordinaire le phosphore ou le cuivre, mais nous verrons, à propos de l'analyse de l'air, que nombre d'autres corps pourraient être employés, les sulfures, l'acide pyrogallique en présence des alcalis, etc.

1° *Phosphore*. On place un ou deux fragments de phosphore dans une petite coupelle en terre, supportée par un liége qui flotte sur la cuve à eau, puis on enflamme le phosphore et on recouvre le flotteur d'une cloche (*fig.* 79).

La combustion se déclare avec énergie et s'accompagne de la production d'abondantes fumées d'acide phosphorique. Dans le commencement, l'air se dilate tellement par la chaleur due à la combustion, qu'il s'en échappe une certaine quantité, et qu'il faut enfoncer la cloche sous l'eau, ou du moins la tenir très-ferme, pour qu'elle ne se renverse pas. Bientôt, un effet inverse se produit et l'eau remonte dans la



(Fig. 79.)

cloche par suite de l'absorption de l'oxygène. On la place alors sur la planchette de la cuve et on attend que les fumées phosphoriques se soient dissoutes dans l'eau.

On introduit dans le gaz deux ou trois longs bâtons de phosphore, pour enlever une certaine quantité d'oxygène qui échappe toujours à la combustion, et on les y laisse tant qu'ils répandent des lueurs dans l'obscurité et des fumées à la lumière. Il est bon de faire passer alors quelques bulles de chlore dans le gaz, afin d'absorber la vapeur de phosphore qui s'y est dissoute : il en résulte du chlorure de phosphore qui disparaît dans l'eau.

2° *Cuivre.* On substitue souvent le cuivre au phosphore, ce qui permet d'obtenir directement l'azote sous forme de courant gazeux (*fig.* 80).

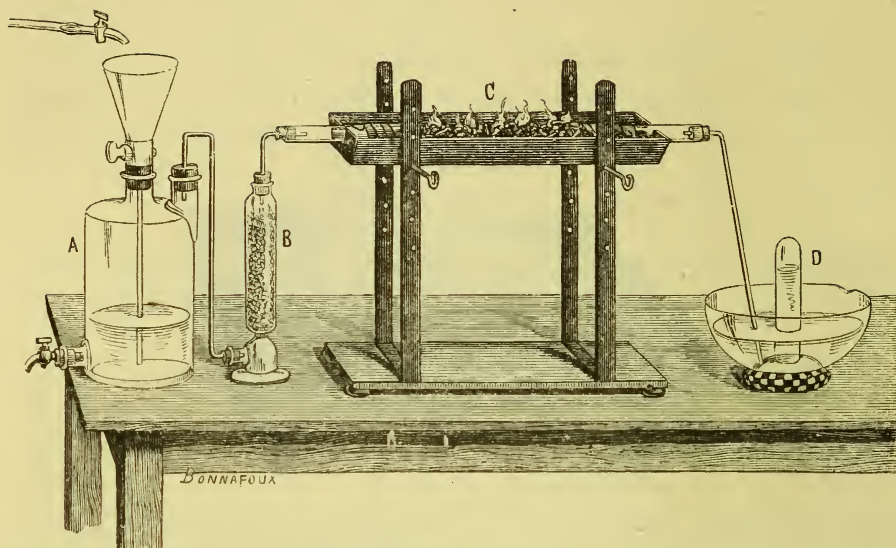
A, vase contenant de l'air qui en est chassé par de l'eau tombant d'un vase supérieur.

B, tube renfermant de la pierre ponce imbibée de potasse destinée à condenser l'acide carbonique de l'air.

C, tube en verre vert, contenant du cuivre, chauffé au rouge sombre, qui retient l'oxygène à l'état d'oxyde de cuivre.

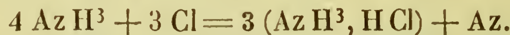
D, éprouvette dans laquelle l'azote est recueilli.

L'azote sera pur si le courant est lent et si la colonne de cuivre est assez longue.



(Fig. 89.)

3° On obtient aussi l'azote en dirigeant un courant de chlore dans une solution d'ammoniaque :



$$4\,AzH^3 + 3\,Cl = 3\,(AzH^3, HCl) + Az.$$

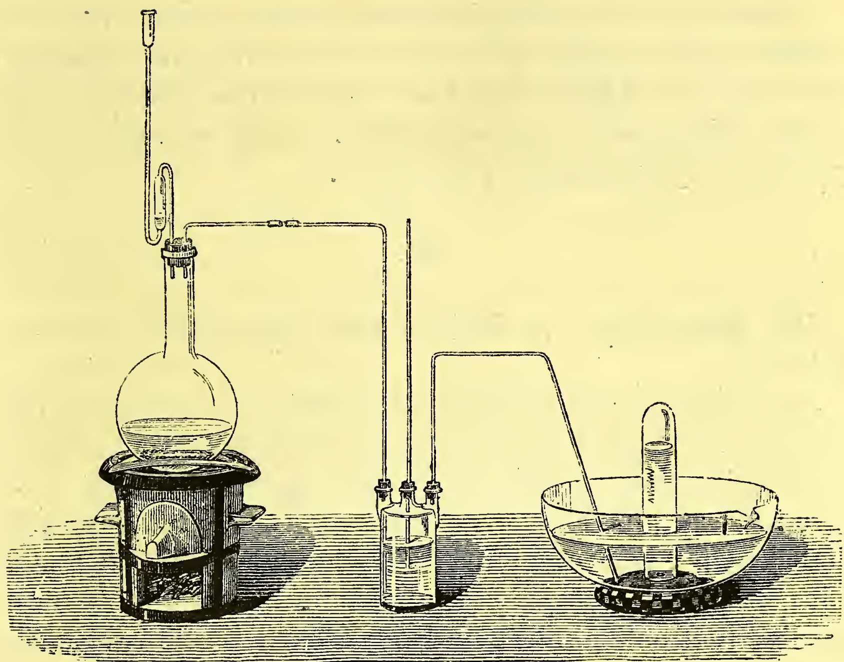
Le chlore produit dans le ballon (*fig.*81), réagit sur l'ammoniaque placée dans le flacon à trois ouvertures ; l'azote résultant est recueilli dans l'éprouvette sur la terrine pleine d'eau.

Ce procédé ne doit pas être employé, parce que le chlore gazeux réagit avec une très-grande violence sur l'ammoniaque, et que, s'il se trouve en excès, il donne naissance à une huile très-explosive, nommée le chlorure d'azote, dont la formule est $AzCl^3$; la réaction s'explique par la formule :



$$4\,AzH^3 + 6\,Cl = AzCl^3 + 3\,(AzH^3, HCl).$$

On peut mettre cette réaction en évidence, sans aucun danger, de la façon suivante : on verse de l'eau de chlore dans un long tube de verre jusqu'aux $\frac{19}{20}$ de sa longueur environ, puis on achève de le remplir avec la solution d'ammoniaque ; on bouche le tube avec le pouce et on le retourne dans l'eau. L'ammoniaque monte à travers la solution de chlore en raison de sa légèreté, et on peut suivre du reste son ascension, car

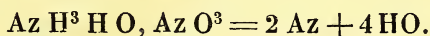


(Fig. 81.)

on voit naître, partout où le mélange a lieu, des bulles nombreuses d'azote qui se réunissent au sommet du tube.

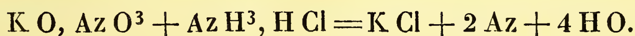
Malgré le peu de liquide ammoniacal employé, il y a toujours un excès de gaz ammoniac, parce que l'eau dissout près de 1000 fois son volume de gaz ammoniac, tandis qu'elle ne dissout que deux fois et demie à trois fois son volume de gaz chlore.

4° On prépare encore l'azote en chauffant l'azotite d'ammoniaque :



$$Az\,H^3\,H\,O,\,Az\,O^3 = 2\,Az + 4\,HO.$$

Comme ce sel est difficile à préparer, on le remplace par un mélange d'azotite de potasse et de sel ammoniac :



$$K\,O,\,Az\,O^3 + Az\,H^3,\,H\,Cl = K\,Cl + 2\,Az + 4\,H\,O.$$

191. **Usages.** — L'azote est employé quelquefois dans les laboratoires pour faire des atmosphères artificielles, quand on se propose de séquestrer certaines substances du contact de l'oxygène.

L'azote de l'air semble pénetrer directement dans certains végétaux, dans les légumineuses notamment, mais la plupart du temps il n'est absorbé par les végétaux que s'il est à l'état d'ammoniaque et surtout de nitrates. L'azote combiné est le principe le plus essentiel des engrais.

AIR.

192. **Historique.** — L'air est un des quatre éléments d'Aristote.

John Mayow, né en 1645, dans le comté de Cornouailles, paraît être le premier qui se soit préoccupé de la composition de l'air. Il publia en 1674 cinq traités, dont l'un, ayant pour titre : *De sale nitro et spiritu nitro æreo,* a trait à la complexité de l'air. On y trouve, entre autres choses : « L'air est tout à fait nécessaire à l'entretien de la flamme; toutefois ce n'est pas l'air tout entier qui l'entretient. C'est la partie la plus active et la plus subtile, car lorsqu'une flamme produite dans un espace fermé s'éteint, il reste encore beaucoup d'air qui n'a pas été plus détruit par la combustion qu'il ne s'est échappé au dehors. »

John Mayow mourut quatre ans après la publication de son traité, qui resta pour ainsi dire inconnu. On ne se préoccupa de la distinction qu'il avait établie entre les deux principes de l'air qu'en 1774, où Priestley isola l'oxygène [1].

Voici comment il s'exprime à ce sujet :

« Le 1er août 1774, je tâchai de tirer de l'air du mercure précipité *per se,* et je trouvai sur-le-champ que, par le moyen de ma lentille, j'en chassais l'air très-promptement. Ayant

[1] Priestley, né à Fiseldhead, dans le Yorkshire, mourut exilé dans l'Amérique du Nord. C'était un théologien fanatique qui composa près d'une centaine de volumes sur la théologie; les opinions qu'il y développa le mirent au ban de l'opinion et amenèrent sa ruine, puis son exil. Il étudiait la chimie, dans les loisirs que lui laissaient ses luttes théologiques, et il fut l'auteur de très-belles découvertes. Il créa les procédés dont nous nous servons pour recueillir les gaz et il découvrit neuf gaz. Ses travaux de chimie sont exposés dans un ouvrage intitulé : *Expériences et observations sur les différentes espèces d'air.*

ramassé de cet air, environ trois ou quatre fois le volume de mes matériaux, j'y admis de l'eau, et je trouvai qu'elle ne s'absorbait pas. Mais ce qui me surprit plus que je ne puis l'exprimer, c'est qu'une chandelle brûla dans cet air avec une vigueur remarquable; un morceau de bois y étincelait exactement comme du papier trempé dans une solution de nitre, et s'y calcina rapidement. »

Priestley sépara donc l'oxygène de l'air, mais il ne sut pas en retirer l'azote, et il ne déduisit pas de ses expériences la composition exacte de l'air.

Scheele arriva, peu de temps après, aux mêmes résultats par des procédés différents, et sans avoir connaissance des travaux du chimiste anglais. Ses expériences sont réunies dans le *Traité de l'air et du feu*, 1777 [1].

Voici comment il décrit son procédé :

« Ayant fait dissoudre une once de *foie de soufre* (*sulfure de potassium*) dans huit onces d'eau, je versai quatre onces de cette dissolution dans une bouteille vide qui pouvait contenir vingt-quatre onces d'eau; je la fermai avec un bouchon, le plus exactement qu'il me fut possible ; je renversai la bouteille ; j'en posai le col dans un petit vase plein d'eau, je la laissai pendant quinze jours dans cette position. Pendant cet intervalle, la dissolution perdit une partie de sa couleur rouge, et il se précipita quelque peu de soufre. Le temps révolu, je pris la bouteille, je la tins plongée dans un grand bassin d'eau et le corps au-dessus de l'eau; je la débouchai dans cette position sous l'eau qui s'y éleva rapidement : je la fermai, je la retirai de l'eau et trouvai que le contenu pesait dix onces. Si l'on déduit les quatre onces de la dissolution sulfureuse, il reste six onces. Il s'était donc perdu en quinze jours 6 parties sur 24. »

[1] Scheele naquit à Stralsund (Suède), le 9 décembre 1742, et mourut le 12 mai 1786, à Kœping, dans une modeste pharmacie qu'il refusa de quitter pour occuper de hautes positions. Outre ses travaux sur l'oxygène et sur l'air, il fit une foule de découvertes, parmi lesquelles nous citerons celles du chlore, de la baryte, de l'oxyde de manganèse, des acides prussique, tartrique, citrique, fluosilicique, gallique, etc. Ses moyens de travail étaient extrêmement limités.

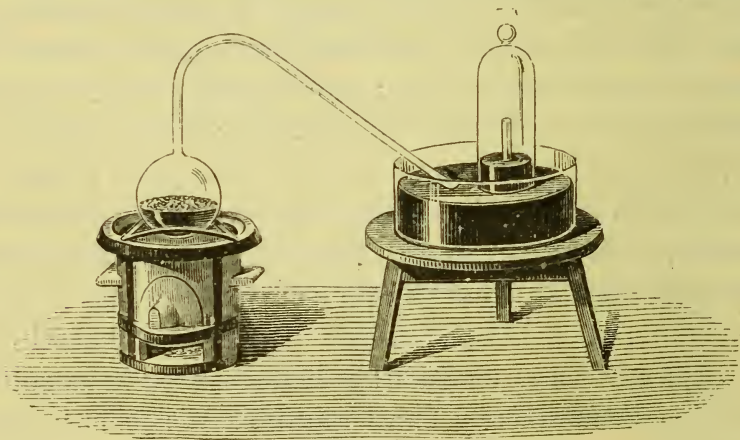
Il fit un grand nombre d'autres expériences analogues, desquelles il conclut :

« La lumière ne saurait brûler dans aucune de ces espèces d'air » ; cependant il ne se rendit pas compte de la réaction.

Cet honneur était réservé à Lavoisier [1].

Il étudia, comme Jean Rey l'avait fait avant lui (209), et sans avoir connaissance de ses observations, les phénomènes que présente la calcination de l'étain à l'air. Il reconnut que l'étain augmente de poids, et il vit de plus que, quelque temps qu'on chauffe un excès d'étain dans un vase clos, il arrive un moment où l'absorption cesse d'avoir lieu.

L'oxyde d'étain formé était, comme le sulfate alcalin de Scheele, incapable de régénérer l'oxygène fixé par lui. Il eut alors l'idée de remplacer l'étain par le mercure, qui s'oxyde à l'air, mais dont l'oxyde se détruit par la chaleur en régénérant le mercure et la partie de l'air fixée par lui (*fig.* 82).



(Fig. 82.)

[1] Lavoisier naquit à Paris, le 16 août 1743, et mourut sur l'échafaud le 8 mai 1793. Il fut nommé fermier général en 1771.

Lavoisier publia, de 1772 à 1786, quarante mémoires relatifs à la compotion de l'air, de l'eau, de l'acide carbonique, c'est-à-dire à l'histoire de la combustion. Il renversa la théorie de Stahl, et créa la nomenclature et la doctrine chimiques que nous suivons encore aujourd'hui.

Ces immenses résultats sont dus à une observation rigoureuse des faits, basée sur l'emploi de la balance.

Nous ne parlons pas d'une foule de travaux de Lavoisier sur la physique, la chimie appliquée, l'administration, l'agriculture, etc.

Il s'exprime en ces termes (Extrait d'un mémoire lu à l'Académie des sciences en 1775) :

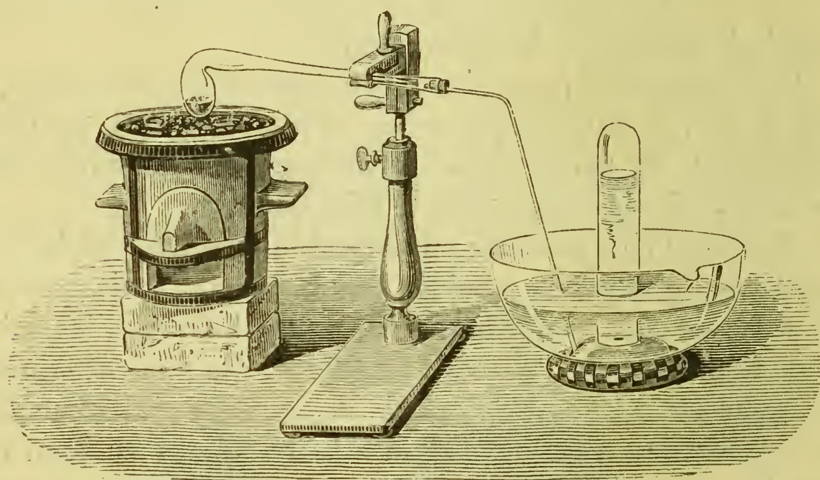
« J'ai pris un matras de 26 pouces cubiques environ de capacité, dont le col était très-long et avait 6 ou 7 lignes de grosseur intérieurement; je l'ai courbé de manière qu'il pût être placé dans un fourneau tandis que l'extrémité de son col venait s'engager sous une cloche placée dans un bain de mercure : j'ai introduit dans ce matras 4 onces de mercure très-pur; puis en suçant avec un siphon que j'ai introduit sous la cloche, j'ai élevé le mercure : j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé, et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.

« Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau et je l'ai entretenu presque continuellement pendant douze jours, de manière que le mercure fût échauffé presque au degré nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuel; il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très-fines, qui allaient ensuite peu à peu en augmentant, et qui, dès qu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir, et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que l'oxydation du mercure ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu, et j'ai laissé refroidir les vaisseaux. Le volume de l'air contenu tant dans le matras que dans le col, et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces et à 10 degrés de thermomètre, était avant l'opération de 50 pouces cubiques environ. Lorsque l'opération a été finie et que les corrections indiquées par le baromètre et le thermomètre ont été faites, ce même volume ne s'est plus trouvé que de 42 à 43 pouces; il y avait eu par conséquent une diminution de volume d'un sixième environ. D'un autre côté, ayant ras-

semblé soigneusement les parcelles de l'oxyde de mercure qui s'était formé, et les ayant séparées, autant qu'il était possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leur poids s'est trouvé de 45 grains.

« J'ai pris les 45 grains de l'oxyde rouge de mercure qui s'était formé pendant l'opération, je les ai introduits dans une très-petite cornue de verre, dont le col, doublement recourbé, s'engageait sous une cloche remplie d'eau, et j'ai poussé au feu jusqu'au point de faire rougir légèrement la cornue (*fig*. 83).



(Fig. 83.)

« J'ai opéré complétement la réduction de l'oxyde de mercure, en soutenant, pendant quelques minutes, le même degré de feu, et j'ai eu, d'une part, 41 grains $\frac{1}{2}$ de mercure coulant, et de l'autre, 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide aériforme, beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux : une bougie y brûlait avec un éclat éblouissant; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement, comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme, avec une sorte de crépitation à la manière du phosphore et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter. »

193. **Substances contenues dans l'air.** — Outre l'oxygène et l'azote, l'air renferme toujours de l'acide carbonique et de

la vapeur d'eau. Enfin, on y rencontre le plus souvent de l'ammoniaque, des composés oxygénés de l'azote, un principe carbonéet hydrogéné, et des poussières minérales et organiques; ces substances s'y trouvent en proportion si faible, qu'il faut employer des masses considérables d'air pour arriver à en recueillir des quantités pondérables.

Avant d'aborder la détermination de l'oxygène et de l'azote, nous allons apprendre à doser l'acide carbonique et l'eau, parce que ces deux composés nous gêneraient dans cette détermination.

194. **Présence et dosage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique dans l'air.** — La présence de la vapeur d'eau se démontre en plaçant au milieu de l'air un vase contenant de l'eau froide ou de la glace; les parois se recouvrent presque aussitôt de rosée ou de givre. Celle de l'acide carbonique est mise en évidence en abandonnant à l'air de l'eau de chaux bien limpide; il se forme bientôt à la surface une croûte de carbonate de chaux.

Thenard a le premier fourni un procédé pour doser l'acide carbonique de l'air. Il en agitait un volume déterminé avec de l'eau de baryte, et il pesait le carbonate de baryte.

On y arrive plus commodément au moyen de l'appareil de M. Boussingault, qui permet de déterminer en même temps l'eau contenue dans l'air (*fig.* 84).

A et B, tubes pesés, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour retenir l'eau.

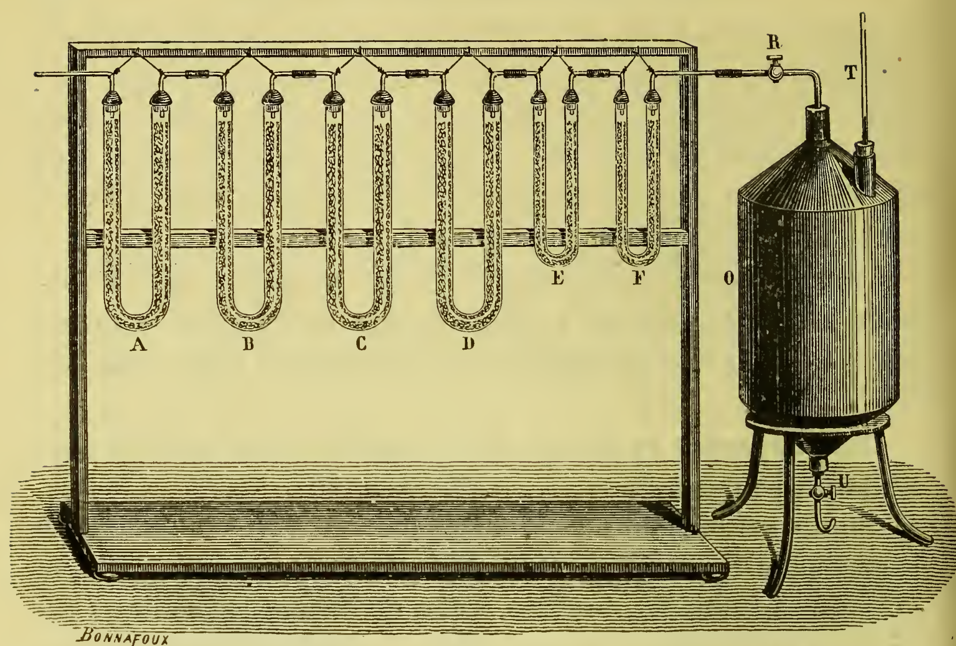
C et D, tubes pesés, renfermant de la pierre ponce imbibée de potasse pour absorber l'acide carbonique.

E, tube pesé avec les deux précédents pour condenser la petite quantité d'eau que le gaz arrivant sec dans le tube C aurait enlevée à la potasse.

F, tube contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour éviter que de l'humidité provenant de l'aspirateur ne vienne augmenter le poids du tube E.

R, robinet par lequel on règle l'entrée de l'air, après avoir ouvert le robinet inférieur U.

O, aspirateur en tôle galvanisée de 50 à 60 litres, terminé à



(Fig. 84.)

sa partie inférieure par un robinet U, suivi d'un tube qui se recourbe à son extrémité. La tubulure T donne passage à un thermomètre; dans l'autre ouverture est fixé un tube qui donne lieu à un écoulement constant de l'eau, tant que la surface du liquide est en dessus de son extrémité inférieure.

On connaît le volume de l'aspirateur et on peut le remplir plusieurs fois. Lorsqu'il est complétement vidé, on note la hauteur barométrique H et la température *t*. L'augmentation du poids des tubes A et B pendant l'expérience indique le poids d'eau contenu dans le volume V d'air qui a passé : soit *a* ce poids. L'augmentation du poids des tubes C, D, E fait connaître le poids de l'acide carbonique renfermé dans ce même volume, soit *c* ce poids. Le poids de l'air, qui a passé dans l'aspirateur est donné par la formule suivante :

$$P = V.\ 1{,}293 \times \frac{1}{1 + 0{,}00367.t} \times \frac{H - f}{0{,}760}.$$

Mais P ne représente pas absolument tout le poids de l'air,

et il faut lui ajouter le poids a de la vapeur d'eau, et le poids c de l'acide carbonique ; de sorte que

$$(P + a + c)$$

représentent la quantité d'air qui a fourni a de vapeur d'eau et c d'acide carbonique.

La quantité d'humidité contenue dans l'air varie dans des limites très-étendues, qui dépendent de sa température et de son état de saturation. La moyenne est à peu près de 10 à 15 millièmes.

La proportion de l'acide carbonique, en volume, oscille ordinairement entre deux et quatre dix-millièmes ; à Paris, suivant MM. Boussingault et Lévy, elle est en moyenne de $\frac{3{,}17}{10000}$; à Montmorency, elle descend à $\frac{2{,}98}{1000}$. Cette proportion diminue par les temps pluvieux, parce que l'acide carbonique est soluble dans l'eau. Elle est moindre le jour que la nuit, parce que les parties vertes des végétaux détruisent cet acide sous l'influence de la lumière.

195. **Dosage de l'oxygène et de l'azote.** — Le dosage de l'oxygène et de l'azote s'opère par deux séries de méthodes : les méthodes en volume et les méthodes en poids. Dans les unes et les autres, l'analyse repose toujours sur un principe unique, l'absorption de l'oxygène par les corps combustibles.

Méthodes volumétriques.

196. 1° *Phosphore froid.* — On mesure un certain volume d'air dans un tube gradué ayant un centimètre à un centimètre et demi de diamètre. Ce tube est placé sur le mercure, mais ses parois sont humides. On y introduit un bâton de phosphore mouillé, assez long pour occuper toute la longueur du tube, et on l'y laisse tant qu'il se produit des fumées (*fig.* 85). On retire à ce moment le phosphore, on mesure le volume restant, et on lui fait subir les corrections qui résultent des changements survenus dans la température et la pression.

Les corrections relatives à la température et à la pression qu'on doit exécuter sont les suivantes : si avant l'expérience on avait un volume V à la température t et à la pression H, ce

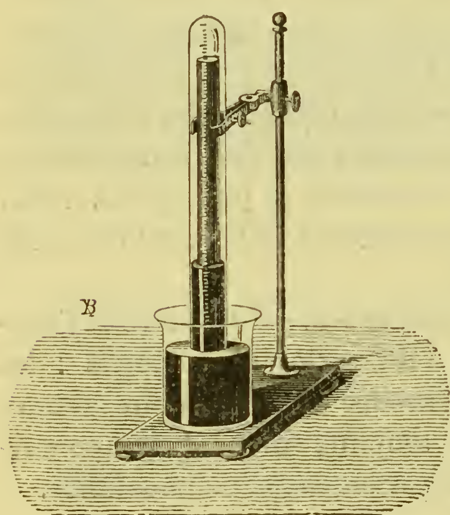
volume, dans les conditions normales, sera donné par la formule :

$$V_0 = V \times \frac{1}{1 + 0,00367.t} \times \frac{H - f}{0,760};$$

si, après l'expérience le volume est V′ et que la température soit t' et la pression H′, ce volume devient :

$$V_0' = V' \times \frac{1}{1 + 0,00367.t'} \times \frac{H' - f'}{0,760}.$$

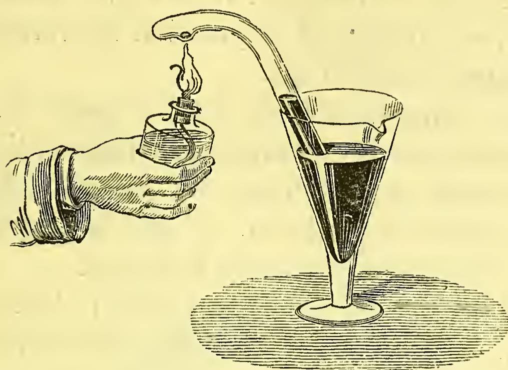
Ce procédé est très-lent quand il fait froid. Il n'est pas très-exact, parce qu'il se forme un peu d'eau oxygénée, d'acide azoteux et même d'azotite d'ammoniaque par suite de la décomposition de l'eau. Enfin, il peut, en présence de certains corps, les carbures d'hydrogène notamment, fournir des résultats négatifs ou très-inexacts. (Voir *Phosphore.*)



(Fig. 85.)

197. 2° *Phosphore chauffé.* — On introduit dans une cloche courbe un volume d'air mesuré d'avance, et on fait passer, au moyen d'un fil de fer roulé en spirale, un fragment de phosphore dans une petite cavité qui est ménagée près de l'extrémité fermée de la cloche (*fig.* 86). On chauffe avec une grande lenteur, pour chasser l'eau qui est dans la cavité; quand elle s'est évaporée, on chauffe vivement pour que le phosphore prenne feu, et on continue l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'on ait vu la flamme descendre au niveau de l'eau. On transvase le gaz résidu dans la cloche graduée, et on le mesure.

Ce procédé est dangereux parce que la cloche casse quelquefois lorsqu'on la chauffe. On ne doit jamais tenir la lampe à la main; on la place d'ordinaire sur une pelle que l'on tient à

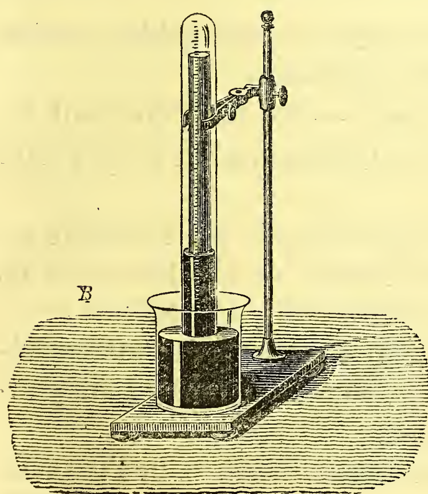


(Fig. 86.)

la main. Il exige deux transvasements, circonstance qui augmente les chances d'erreur.

198. 3° *Acide pyrogallique et potasse.* — M. Chevreul a observé que l'acide pyrogallique en présence des alcalis absorbe très-rapidement l'oxygène, en prenant une teinte brune foncée.

On mesure sur le mercure un certain volume d'air, et on y fait passer, avec une pipette courbe, de la potasse en dissolution; s'il y a de l'acide carbonique, il se dissout dans la potasse par l'agitation, et la différence des volumes donne la propotion de ce gaz (*fig.* 87).



(Fig. 87.)

On introduit alors dans le tube quelques centimètres cubes d'une dissolution d'acide pyrogallique, qu'on a dissous au moment dans un peu d'eau, et l'on agite. Au bout de quelques instants l'absorption est complète, et l'on n'a qu'à lire le volume pour en conclure la proportion de l'azote, et par différence celle de l'oxygène.

Ce procédé a l'avantage

de fournir l'acide carbonique. Il est sans danger, et si rapide que la température et la pression ne varient pas sensiblement pendant l'expérience.

Il est même indispensable de faire la lecture du volume disparu, quelques minutes seulement après l'absorption, parce que l'acide pyrogallique abandonné en présence de la potasse dégage de l'oxyde de carbone, et que la proportion de ce gaz peut devenir assez forte avec le temps.

On peut, à la rigueur, opérer sur l'eau; l'éprouvette étant remplie d'air, à quelques centimètres cubes près, on y passe d'abord un fragment de potasse, on agite et on ajoute ensuite un peu d'acide pyrogallique solide, enveloppé dans du papier de soie.

Ces procédés par les réactifs absorbants sont très-fréquemment employés, en raison de leur rapidité, mais ils présentent divers inconvénients, qui doivent les faire proscrire lorsqu'il s'agit d'exécuter des analyses de précision.

1° L'oxygène absorbé ne peut être remis en liberté, et dès lors le dosage de l'azote n'est pas vérifié et confirmé par celui de l'oxygène.

2° Le réactif absorbant peut dégager une certaine quantité de gaz qu'il tient en dissolution.

3° Il y a des incertitudes relativement à l'état hygrométrique de l'air.

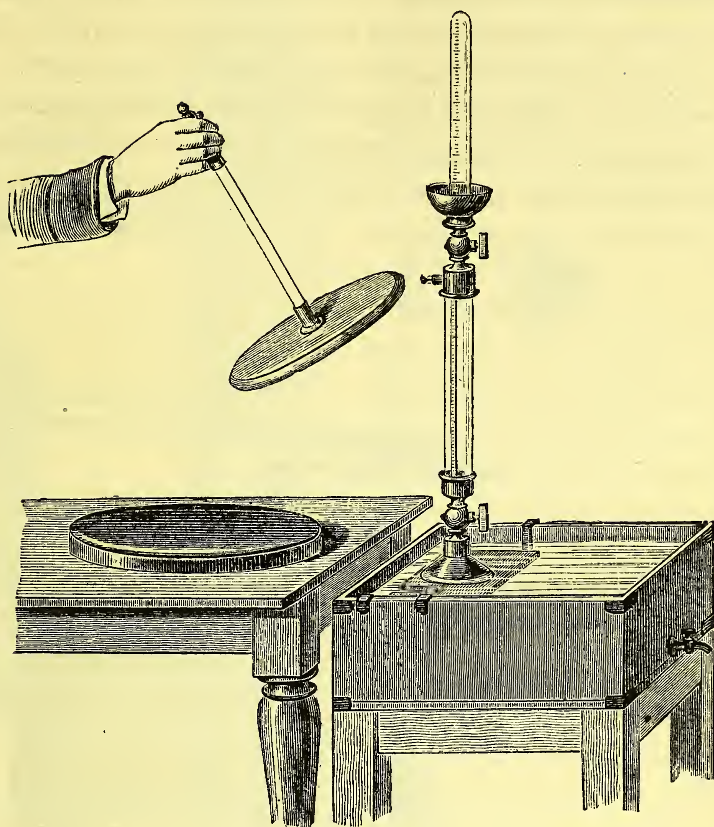
4° La capillarité, variant avec les divers liquides, amène des erreurs dans la mesure des volumes.

199. 4° *Analyse eudiométrique.* — Ce procédé a sur les précédents divers avantages, et notamment celui de se prêter à plusieurs vérifications.

L'eudiomètre de Volta est l'appareil qui a servi, malgré ses imperfections, entre les mains habiles de Gay-Lussac et de Humboldt, à établir la composition de l'air (*fig.* 88).

Répétons cette analyse sur 100 volumes d'air atmosphérique. Après les avoir fait passer dans l'eudiomètre, on y introduit 100 volumes d'hydrogène.

Une étincelle électrique opère la combinaison de l'oxygène de l'air avec l'hydrogène. On transvase le gaz restant dans le



(Fig. 88.)

tube qui a servi à la mesure des gaz, ce qui est facile, puisque ce tube se visse sur l'eudiomètre, et on note le volume.

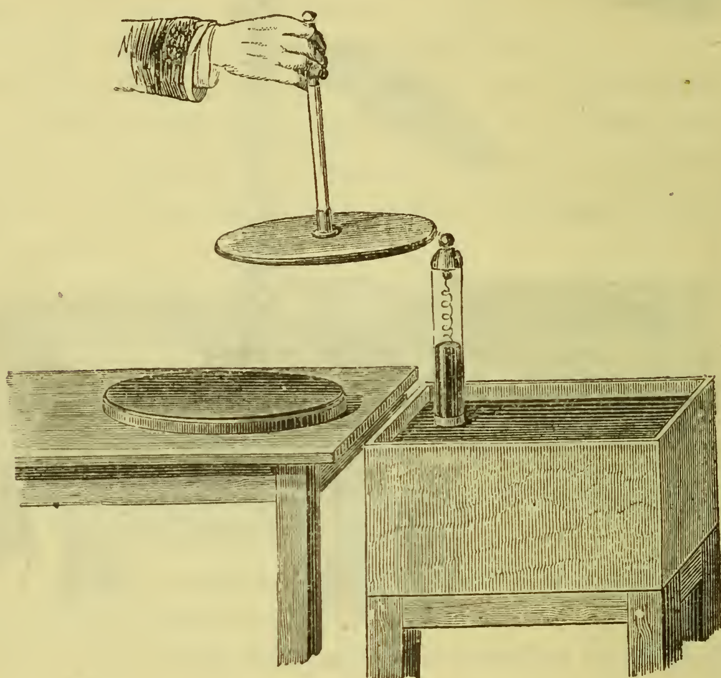
Il est de 137 : donc 63 ont disparu pour former de l'eau, et comme celle-ci contient $\frac{1}{3}$ de son volume d'oxygène, les 100 volumes d'air renferment $\frac{63}{3} = 21$ volumes d'oxygène.

1[re] *vérification.* On introduit 50 volumes d'oxygène dans le résidu, ce qui le porte à 187, et on y dirige ensuite une étincelle électrique : le volume se réduit à 100. Il a donc disparu 87 volumes, qui renferment les $\frac{2}{3}$ d'hydrogène, c'est-à-dire 58.

Par conséquent, les 137 volumes, constituant le premier résidu, renfermaient 137 — 58 = 79 volumes d'azote. Ces 79 d'azote réunis aux 21 d'oxygène constituent les 100 volumes d'air employés.

2[e] *vérification.* En mettant un bâton de phosphore dans les 100 volumes qui constituent le 2[e] résidu, il disparaît 21 d'oxygène et il reste 79 de gaz, qui sont formés d'azote pur.

La solubilité différente des gaz oxygène, hydrogène et azote dans l'eau est une cause d'erreur qu'on évite en substituant à l'eudiomètre à eau un des eudiomètres à mercure (*fig.* 89).



(Fig. 89.)

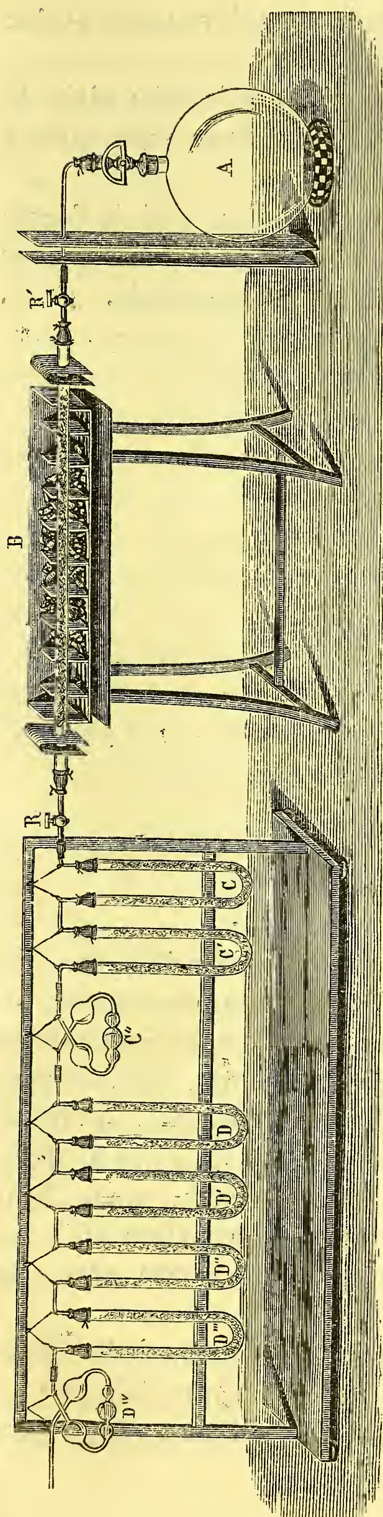
Il est clair que l'on doit faire subir à chacun des volumes observés les corrections ordinaires de température et de pression (196).

200. **Méthodes par les poids.** — *Procédé Dumas et Boussingault.*

Principe. On dirige de l'air, débarrassé d'acide carbonique et de vapeur d'eau, sur de la tournure de cuivre chauffée. L'oxygène est absorbé en totalité, et l'azote se rend dans un ballon vide, où on le pèse (*fig.* 90).

A, ballon de 15 à 20 litres.

B, tube en verre vert entouré de clinquant, rempli de cuivre et muni de robinets R, R'.



C, C′, C″, trois tubes destinés à retenir la vapeur d'eau. —Les deux tubes en U contiennent de la pierre ponce, humectée d'acide sulfurique concentré. — Le tube à boules de Liebig renferme de l'acide sulfurique concentré.

D, D′, D″, D‴, D⁗, cinq tubes destinés à retenir l'acide carbonique. Les deux tubes en U, les plus rapprochés du ballon, renferment de la potasse caustique en morceaux et les deux autres tubes en U de la pierre ponce, humectée de potasse. Le tube de Liebig contient une solution concentrée de potasse.

Le tube horizontal, qui est à l'extrémité, aspire l'air hors de la chambre.

Avant l'expérience, on fait le vide dans le ballon et dans le tube à cuivre, et on les pèse; soient P et p leur poids. On chauffe ensuite le cuivre et on ouvre très-faiblement les robinets. L'air extérieur pénètre dans les tubes en U, s'y purifie et abandonne son oxygène au cuivre; puis on ouvre successivement les robinets d'une façon plus complète, en se guidant sur le passage des bulles dans les tubes de Liebig, de façon que ce passage doit être toujours très-lent.

Lorsque l'air cesse de les traverser, on enlève le feu et l'on ferme les robinets.

On pèse 1° le ballon, soit P′ son poids ; 2° le tube plein de cuivre oxydé et d'azote, soit p' son poids ; 3° ce tube après y avoir fait le vide, soit p'' son poids.

Le poids de l'oxygène est égal à (p″ — p) ; celui de l'azote est égal à (P′ — (P′) + (p′ — p″) ; le poids de l'air *pur* qui les a fournis est évidemment la somme de ces quantités.

201. **Composition de l'air.**

1° *en poids :*

$$\begin{aligned} \text{Azote} &= 77 \\ \text{Oxygène} &= \underline{23} \\ & \quad 100 \end{aligned}$$

2° *en volumes.*

On a pour l'azote :

$$77 = x \times 0{,}971$$

$$x = \frac{77}{0{,}971} = 79{,}19.$$

On a pour l'oxygène :

$$23 = y \times 1{,}1056$$

$$y = \frac{23}{1{,}1056} = 20{,}81.$$

La composition de l'air est sensiblement la même dans les divers points du globe. Ce fait, d'une haute importance, résulte d'une foule d'analyses faites par des expérimentateurs différents : Gay-Lussac et Humboldt, Lewy, MM. Dumas, Boussingault, Brunner, Regnault, Frankland, etc., sur de l'air pris dans les localités les plus éloignées et à des hauteurs très-diverses ; à Paris, en Suisse, en Danemark, sur le Chimboraçô, à Santa-Fé de Bogota ; au pied des Alpes et à leur sommet ; à la surface du sol et en ballon à 7000 mètres de hauteur, etc.

On peut cependant, dans certains cas, trouver des différences appréciables. Ainsi Lewy a constaté que l'air pris à la surface de la mer du Nord contenait seulement 22, 6 pour

100 d'oxygène. Ce résultat ne prouve pas la variabilité de la composition de l'atmosphère; il s'explique par l'absorption considérable d'oxygène que les animaux peuplant la mer opèrent sans cesse, ce qui le raréfie nécessairement à la surface. Ce phénomène se complique d'un autre. Lewy a constaté que l'air pris au large pendant le jour renferme un peu plus d'oxygène que pendant la nuit. Cela tient à ce que la solubilité des gaz croît lorsque la température baisse, et que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote. Pendant la nuit l'air se dissout en plus grande quantité, et comme l'oxygène est plus soluble que l'azote, il reste moins du premier à la surface. L'inverse a lieu pendant le jour : une partie de l'air dissous est chassée par suite de l'élévation de la température, et comme il contient une proportion d'oxygène plus grande que celle qui est dans l'air, cet oxygène devient en excès.

Il y a aussi de légères variations dans l'air recueilli à la surface de la terre. M. Bunsen a observé que la proportion d'oxygène oscille à Marbourg entre 20,97 et 20,84.

M. Frankland a trouvé :

20,89 d'oxygène dans l'air puisé à Chamounix,
20,80 — — sur la montagne des Grands-Mulets,
20,96 — — au sommet du Mont-Blanc.

Il a vérifié aussi d'anciennes expériences, faites par de Saussure jeune, qui avaient porté ce physicien à conclure que l'air des régions très-élevées contient plus d'acide carbonique que celui des parties basses.

M. Frankland a trouvé :

Dans l'air recueilli sur le Mont-Blanc, 0,61 d'acide carbonique pour 1000,
— aux Grands-Mulets, 1,11 —

En résumé, la composition de l'air dans les divers points du globe varie à peine ; la proportion d'oxygène en volumes oscille au maximum entre 20,80 et 20,97.

La composition de l'air ne varie pas d'une façon sensible avec le temps. MM. Dumas et Boussingault terminent ainsi leur mémoire :

« La composition de l'air n'a pas varié d'une façon sensible depuis quarante années. Il demeure démontré pour nous, que le rapport de l'oxygène à l'azote dans l'air est invariable, au millième près, dans des latitudes éloignées, à des époques assez distantes et à des hauteurs fort différentes. »

202. **Causes de l'invariabilité de la composition de l'air.** L'invariabilité de la composition de l'atmosphère avec le temps paraît surprenante de prime abord, quand on examine les diverses circonstances qui amènent une absorption d'oxygène et un dégagement d'acide carbonique dans l'air.

Un homme brûle environ 10 à 12 grammes de carbone par heure, ce qui fait que la race humaine enlève environ annuellement à l'air 160 milliards de mètres cubes d'oxygène, et les remplace par le même volume d'acide carbonique. Les animaux quadruplent au moins ces résultats. Un hectare de terre, moyennement fumé, dégage environ 160 mètres cubes d'acide carbonique par vingt-quatre heures. On retire annuellement du sol plus de 520 millions de quintaux métriques de houille qui produisent au moins 80 milliards de mètres cubes d'acide carbonique.

Ces doses d'acide carbonique sont faibles comparées à celles que les volcans et la destruction des corps organisés exhalent dans l'air.

Si cette composition reste invariable, cela tient d'abord à la masse considérable de l'atmosphère ; le calcul a montré en effet que la respiration et la combustion ne peuvent pas enlever par siècle le 7000e de l'oxygène contenu dans l'atmosphère. Mais il faut l'attribuer surtout à ce qu'il existe des causes qui agissent en sens inverse des précédentes : les unes détruisent l'acide carbonique et restituent l'oxygène à l'air, les autres absorbent l'acide carbonique.

L'expérience suivante ne peut laisser aucun doute sur ce point. Cueillez deux ou trois feuilles de nénuphar ou d'une autre plante d'eau, plongez-les dans un ballon en verre plein

d'eau contenant de l'acide carbonique (de l'eau de Seltz très-étendue par exemple), retournez ce vase exactement plein sur une cuve à eau ou dans un bocal, puis exposez-le au soleil.

De petites bulles gazeuses naissent sur les feuilles, s'en détachent, et se réunissent au sommet du ballon. Ce gaz n'est pas de l'acide carbonique, car si on le transvase dans un petit tube et qu'on en approche un corps en ignition presque éteint, il se rallume avec énergie : c'est de l'oxygène. La lumière solaire est nécessaire au succès de l'expérience, qui ne réussit qu'avec les parties vertes des végétaux. Nous avions donc raison de dire que les végétaux purifient l'air vicié par la respiration et la combustion, et cet ensemble de phénomènes justifie cette expression que les végétaux et par suite les animaux ne sont que de l'air organisé. Cette remarquable découverte est due aux expériences de Bonnet, de Priestley, d'Ingenhousz, de Sennebier et de Th. de Saussure.

L'analyse d'un grand nombre d'eaux courantes a montré à M. Peligot que sur 100 volumes de gaz qu'elles contiennent il y a d'ordinaire 40 à 50 volumes d'acide carbonique, dont la source presque exclusive est l'air atmosphérique. Cet acide carbonique s'élimine sans cesse des eaux, soit en formant des minéraux, soit en pénétrant à l'état salin dans les végétaux et dans les animaux, soit surtout en produisant l'enveloppe d'une foule d'animaux qui s'agglomèrent en masses énormes et finissent par faire des bancs, des îles et même des continents.

Le fait suivant donne une idée de cette fixation considérable d'acide carbonique dans le sol. Il résulte d'un rapport de l'amirauté anglaise fait en 1858 que le détroit de Torrez, situé entre la Nouvelle-Guinée et la Nouvelle-Hollande, se remplit de coraux avec tant de rapidité que le passage en est devenu impossible aux vaisseaux de haut bord. En 1606 on n'y trouvait que 29 îlots, tandis qu'il y en avait 160 en 1858.

On cite aussi l'exemple d'un navire naufragé dans le golfe Persique qui, six mois après, était entouré de 60 centimètres de polypiers.

Nous insisterons, à propos de chacun des corps qui se pro-

duisent dans l'air, sur les lois providentielles en vertu desquelles les minéraux, les végétaux et les animaux ramènent sans cesse l'air à sa pureté primitive, en détruisant réciproquement les produits que le développement de chacun y apporte.

203. **Hydrogène carboné.** — Dans ces dernières années, M. Boussingault a repris l'étude des phénomènes qui se passent quand les plantes sont exposées à la lumière solaire. Il a reconnu, comme ses devanciers, que le volume d'oxygène dégagé est toujours un peu plus faible que le volume d'acide carbonique duquel il provient, c'est-à-dire un peu moindre qu'il ne devrait être d'après la théorie, et que cet oxygène est toujours accompagné d'azote et d'une petite quantité d'un gaz carburé.

204. **Ammoniaque, ozone, acide azotique.** — Il existe de l'ammoniaque dans l'air : il ne peut en être autrement, car il y a sans cesse à la surface du sol des matières animales qui se décomposent, et l'ammoniaque est le produit dans lequel se résout l'azote des matières organisées qui se putréfient, quand la vie les a abandonnées.

Le meilleur moyen de s'en assurer est d'analyser la pluie, parce que l'ammoniaque est extrêmement soluble dans l'eau.

L'eau de pluie des grandes villes, de Paris par exemple, est bien plus chargée d'ammoniaque que l'eau de pluie de la campagne. Ainsi, un litre d'eau de pluie tombée en Alsace contenait $0^{gr},00042$ d'ammoniaque, et il en renfermait 0,00308 à Paris, c'est-à-dire dix fois plus environ. Il est clair que ces quantités sont variables, mais il n'y en a jamais que de très-faibles proportions. L'ammoniaque existe à l'état de carbonate, d'azotate, et, suivant Schönbein, d'azotite d'ammoniaque.

L'ammoniaque est beaucoup plus abondante dans l'eau recueillie au commencement d'une pluie qu'à la fin. La neige, le brouillard, la rosée renferment de l'ammoniaque.

Puisque l'ozone se forme lorsque des étincelles électriques jaillissent dans l'air, ou lorsqu'un corps s'oxyde lentement dans l'air humide, il se forme de l'ozone dans l'atmosphère. La présence de l'ozone dans l'air, la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène sous l'influence des étincelles élec-

triques (126), la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique sous l'influence des corps poreux doivent nécessairement amener de l'acide nitrique dans l'air; c'est aujourd'hui un fait incontesté. M. Cloez a montré qu'il peut s'y trouver également des vapeurs nitreuses.

L'acide nitrique se rencontre le plus souvent à l'état de nitrate d'ammoniaque. Suivant Bineau, il y aurait en moyenne dans un litre d'eau de pluie recueillie à Lyon $6^{mgr},8$ d'ammoniaque et $1^{mgr},0$ d'acide nitrique. La neige, le brouillard, la rosée en contiennent encore davantage; un épais brouillard renfermait à Paris $10^{mgr},10$ d'acide nitrique par litre (19 décembre 1857.

L'ozone joue probablement un rôle d'une haute importance dans l'atmosphère. Il s'élève de la terre une foule de matières putrides qui corrompraient l'air, et l'ozone le purifie en les détruisant. Il est tout à fait indispensable, d'autre part, que la proportion d'ozone reste très-faible, parce qu'il attaquerait les organes des animaux et des végétaux. Il faut aussi que l'acide azotique ne s'accumule pas dans l'atmosphère, car il est doué de propriétés corrosives extrêmes. Enfin, il est non moins nécessaire qu'il se forme dans l'air de petites quantités d'acide azotique, parce que ce corps saturé par l'ammoniaque est un véritable aliment pour les végétaux; l'azotate d'ammoniaque entraîné par la pluie pénètre dans les plantes par les racines, et leur apporte l'azote indispensable à leur développement.

Je ne puis mieux faire que de citer les belles paroles de M. Dumas sur ce sujet :

« ...... Et comme si dans ces grands phénomènes tout devait se rattacher aux causes qui en paraissent les moins proches, il faut remarquer encore comment l'oxyde d'ammonium, l'acide azotique, auxquels les plantes empruntent une partie de leur azote, dérivent eux-mêmes presque toujours de l'action des grandes étincelles qui éclatent dans les nuées orageuses, et qui, sillonnant l'air sur une grande étendue, y produisent l'azotate d'ammoniaque que l'analyse y décèle. »

Ainsi, des bouches de ces volcans dont les convulsions agitent si souvent la croûte du globe s'échappe sans cesse

la principale nourriture des plantes, l'acide carbonique ; de l'atmosphère enflammée par les éclairs et du sein même de la tempête descend sur la terre cette autre nourriture non moins indispensable des plantes, celle d'où vient presque tout leur azote, le nitrate d'ammoniaque, que renferment les pluies d'orage.

205. **Autres matières et notamment sodium, iode, phosphore.** — On trouve toujours du sel, NaCl, dans les poussières qui sont dans l'air, et cette quantité devient notable sur le bord de la mer.

M. Chatin a constaté dans l'eau de la pluie, et par conséquent dans l'air, la présence de petites quantités d'iode.

Les poussières minérales flottant dans l'air renferment du carbonate et du phosphate de chaux.

206. **Matières organiques.** — Enfin, l'air renferme des matières organiques de différentes sortes, et notamment des êtres organisés, parmi lesquels sont les germes des moisissures qui se développent dans les liquides fermentescibles exposés à l'air.

La présence de ces germes, contestée pendant longtemps, a été mise hors de doute par les expériences de Spallanzani, Schwann, Milne Edwards, Dumas, Payen, de Quatrefages, Claude Bernard et Pasteur.

M. Bernard plaça dans deux ballons un liquide fermentescible, chassa l'air par une ébullition prolongée et fit rentrer dans un des ballons de l'air ordinaire, et dans l'autre de l'air sortant d'un tube chauffé au rouge. Il vit bientôt se développer dans le premier une végétation de *Penicilium glaucum*, tandis qu'aucun être vivant ne se produisit dans le second. On avait objecté que l'air, en passant dans un tube rouge, pouvait éprouver une modification particulière. M. Pasteur a levé les doutes en montrant que de l'air devient inefficace à produire des fermentations en passant tout simplement dans un tube sinueux, ou dans un tube contenant du coton pour tamiser l'air et retenir les poussières. M. Pasteur a même démontré directement que ce sont les poussières qui produisent les fermentations ; à cet effet, il a remplacé le coton ordi-

naire, dans l'expérience que nous venons de citer, par du coton-poudre qui est soluble dans un mélange convenable d'alcool et d'éther. Après avoir fait passer dans un liquide fermentescible de l'air tamisé par ce coton, et constaté l'inactivité de cet air, il a dissous le coton dans l'alcool éthéré, et recueilli les poussières qu'avait retenues ce coton ; ces traces de matières placées dans le liquide fermentescible en amenèrent rapidement la fermentation. La théorie dite *des générations spontanées* ne repose donc sur aucun fondement.

Il s'échappe des marécages des émanations nommées *miasmes,* qui paraissent être la cause des épidémies qui règnent dans certaines localités. Suivant les uns ces substances sont volatiles, suivant d'autres ce sont des corpuscules peu denses, quoique plus lourds que l'air. Ce qui paraît donner du poids à cette dernière opinion, c'est qu'un rideau d'arbres, un voile léger protègent contre ces émanations, et qu'une situation un peu élevée met à l'abri de leur action. Il est probable que les unes et les autres existent, dans certaines circonstances au moins.

207. **L'air est un mélange.** — L'air n'est pas, comme l'eau, une combinaison chimique. En effet, les volumes de gaz, qui se combinent, sont toujours entre eux dans un rapport très-simple : or cette simplicité fait tout à fait défaut dans l'air, puisqu'il est formé de 20,81 d'oxygène et de 79,19 d'azote. Les procédés par lesquels ces nombres ont été fixés sont trop perfectionnés pour qu'il soit possible d'admettre que ces gaz se trouvent dans le rapport de 20 à 80, c'est-à-dire de 1 à 4.

Les corps en s'unissant développent de la chaleur et de l'électricité : on n'en remarque aucun dégagement quand on mêle 20,81 d'oxygène et 79,19 d'azote, et le mélange obtenu ne se distingue en rien de l'air atmosphérique. La réfringence de l'air, sa solubilité dans l'eau, et toutes ses propriétés physiques et chimiques sont celles que possède un mélange d'oxygène et d'azote dans les mêmes proportions.

Nous insisterons seulement sur sa solubilité. Si l'air est une combinaison, celui qui est dissous dans l'eau doit avoir la composition de l'air atmosphérique, tandis que s'il est un mélange,

la composition de l'air de l'eau doit en être différente, en raison de la différence de solubilité de l'azote et de l'oxygène.

L'expérience donne gain de cause à cette dernière hypothèse, car l'air de l'eau renferme environ 33 d'oxygène et 67 d'azote pour 100.

On peut aller plus loin : si l'air est un mélange, il est très-facile de calculer, d'après les lois de solubilité (167), la composition que doit avoir l'air de l'eau.

Admettons que la pression atmosphérique soit de $0^m,76$ et que l'air renferme exactement un cinquième d'oxygène et quatre cinquièmes d'azote, la pression exercée par l'oxygène sera :

$$\frac{1}{5} \times 0^m,76,$$

et la pression exercée par l'azote sera :

$$\frac{4}{5} \times 0^m,76.$$

Comme un litre d'eau dissout $0^{lit.},0414$ d'oxygène et $0^{lit.},0203$ d'azote sous la pression de 76 cent., la quantité d'oxygène dissoute dans un litre d'eau exposé à l'air sera :

$$\frac{1}{5} \times 0,0414 = 0^{lit.},0082,$$

la quantité d'azote dissoute dans un litre de cette eau sera :

$$\frac{4}{5} \times 0,0203 = 0^{lit.},0163.$$

et la composition de l'air de l'eau sera :

Oxygène	0,0082	ou en centièmes	33.7
Azote	0,0163		66 3
	0,0245		100.0

Ce rapport est sensiblement celui que nous avons indiqué plus haut d'après de nombreuses analyses.

208. **Propriétés générales de l'air.** — L'air atmosphérique

est un gaz sans odeur, saveur ni couleur. Un litre d'air débarrassé d'acide carbonique et de vapeur d'eau pèse $1^{gr},293$ à la température de 0° sous la pression de 76^{cm}. Il est 770 fois plus léger que l'eau à 4°. Sa densité, comparée à celle de l'hydrogène prise pour unité, est de 14,44.

La pression atmosphérique est moyennement de 76^{cm}. au niveau des mers; elle varie avec la hauteur, avec la latitude, et avec diverses autres circonstances. L'atmosphère n'est pas indéfinie, elle s'étend vraisemblablement jusqu'à 70 à 80 kilomètres.

La température de l'air est variable; elle diminue avec la hauteur, et le décroissement est dans les parties inférieures de 1° pour 160 à 190 mètres. Cette diminution tient à la dilatation plus grande de l'air et à ce que ce fluide n'absorbe pas la chaleur solaire. C'est le contact du sol qui élève surtout sa température; les vents permanents ou irréguliers la modifient beaucoup. La limite des neiges perpétuelles est à 1900 mètres dans nos pays, elle est à 4500 pieds dans les tropiques. L'air est le milieu dans lequel se passent la combustion, les fermentations, les phénomènes vitaux; nous avons vu et nous verrons le rôle des éléments de l'air dans ces divers phénomènes, et nous savons que sans l'air la chaleur et la vie cesseraient soudain à la surface de la terre.

COMBUSTION.

209. **Historique.** — L'histoire de la combustion est l'histoire de la chimie elle-même, car nous avons vu que le mot *combustion*, pris dans son acception la plus large, est synonyme du mot *combinaison.*

On observa dès le huitième siècle, c'est-à-dire dès la naissance de la chimie, que les métaux augmentent de poids lorsqu'on les calcine à l'air : les écrits de Geber, fondateur de la première école chimique, celle des Arabes, en fournissent des preuves incontestables.

On ne se préoccupa pas de donner d'explication raisonnable de ce fait jusqu'au commencement du dix-septième siècle, où Jean Rey, médecin du Périgord, consulté par Brun, pharmacien de Bergerac, sur la cause de l'augmentation de l'étain et du plomb qu'on calcine à l'air, lui répondit en ces termes :

« Ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti et rendu aucunement adhésif par la véhémente et longuement continuée chaleur du fourneau ; lequel air se mesle avecques la chaux (à ce aydant l'agitation fréquente) et s'attache à ses plus menues parties, non autrement que l'eau appesantit le sable que vous jettez et agitez dans icelle par l'amortir et adhérer au moindre de ses grains.

« Ce n'est pas du vase que vient l'augmentation de la chaux de l'estain et du plomb. En effet, le vase dans lequel a eu lieu la calcination était en fer; la chaux du fer est jaune et communiquerait sa couleur à la chaux d'estain et de plomb qui restent blanches cependant. »

Dans la dernière moitié du dix-septième siècle, John Mayow reconnut (192) que ce n'est pas l'air tout entier qui entretient

la flamme, mais sa partie la plus active, la plus subtile, que ce même air du feu change les métaux en chaux métalliques (*oxydes*), et qu'il entretient la respiration des animaux.

Ces idées sur l'augmentation du poids des métaux, par la fixation sur eux de l'air ou d'un être particulier, ne firent aucun progrès durant plus d'un siècle, parce que les chimistes laissèrent complétement de côté la propriété de la matière la plus utile à considérer, qui est son poids.

Deux hommes de mérite s'occupèrent cependant de la théorie de la combustion : Bécher, qui vivait au commencement du dix-huitième siècle, et surtout son élève Stahl, qui naquit en 1660, à Anspach, et mourut en 1734. Le poids du corps qui brûle comparé au poids du corps brûlé est pour eux chose sans importance ; la seule considération qui les préoccupe est le changement de forme et d'aspect que la combustion occasionne.

Stahl traita surtout cette question, et il fut le créateur d'une théorie célèbre, nommée la théorie du *phlogistique*, qui régna pendant un siècle environ sans rivale.

Il admit l'existence des corps simples et de corps composés. Mais, influencé par les idées qui avaient cours alors sur la simplicité de l'eau de l'air, de la terre et du feu, il vit dans les oxydes des corps simples, et dans les métaux, des corps composés.

Quand un métal brûle et se change en oxyde, c'est qu'il s'échappe quelque chose d'inflammable, que Stahl reconnaît n'avoir jamais pu isoler, un être idéal qu'il nomme le *phlogistique*; c'est que le métal se déphlogistique. Lorsqu'au contraire un oxyde traité par le charbon se réduit à l'état métallique, c'est que le phlogistique que contient le charbon passe dans l'oxyde et le change en métal ; alors l'oxyde se phlogistique. Stahl n'en reconnut pas moins deux faits de la plus haute importance : que les métaux sont des corps combustibles et que la calcination à l'air est une véritable combustion.

La théorie du phlogistique était généralement admise lorsque Bayen fit voir que le *précipité per se* (oxyde de mercure)

se change en mercure par l'action de la chaleur seule. Ce fait embarrassa, mais on répondit à cette objection que le phlogistique du charbon traverse le verre pour aller phlogistiquer l'oxyde de mercure.

Lorsqu'en pesant l'oxyde de mercure et le mercure qu'il produit on prouva que ce dernier pèse moins que l'oxyde, on ne se tint pas davantage pour battu, et on admit que le phlogistique possède un poids négatif, qu'il rend plus légers les corps auxquels il s'unit.

Des hommes d'un très-grand mérite, Priestley, par exemple, aveuglés par la théorie du phlogistique, admirent jusqu'à la fin de leur vie de pareilles explications, sans vouloir reconnaître la lumière que Lavoisier apportait sur cette question.

M. Dumas résume ainsi la découverte de Lavoisier dans ses *Leçons de philosophie chimique* :

« Le phlogistique n'existe pas.

« L'air du feu, l'air déphlogistiqué (l'oxygène) est un corps simple.

« C'est lui qui se combine aux métaux que vous calcinez.

« C'est lui qui transforme le soufre, le phosphore, le charbon en acides.

« C'est lui qui constitue la partie active de l'air ; il alimente la flamme qui nous éclaire, le foyer qui nous alimente.

« C'est lui qui, dans la respiration des animaux, change leur sang veineux en sang artériel, en même temps qu'il développe la chaleur qui leur est propre.

« Il forme la partie essentielle de la croûte du globe tout entière, de l'eau, des plantes et des animaux. »

La théorie du phlogistique expliquait les faits en sens inverse de la réalité : aussi suffit-il, pour passer de la théorie du phlogistique à celle de Lavoisier, de placer le mot *oxyder* à la place du mot *déphlogistiquer*, et le mot *désoxyder* à la place du mot *phlogistiquer*, de mettre *plus* où il y a *moins*, et réciproquement. Ce qui a fait le grand mérite de Lavoisier, et ce qui doit le faire considérer comme le père de la chimie moderne, c'est qu'au lieu d'avoir égard seulement à l'aspect des corps brûlés, il a pris en considération, outre le change-

ment dans la forme, le changement dans le poids. La balance a été son guide dans ses nombreux travaux ; elle lui a permis de poser ce principe fondamental : *rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature,* et les immenses progrès que la chimie a réalisés depuis cette époque tiennent à ce qu'à son exemple on a poursuivi l'étude des phénomènes la balance à la main.

Le phénomène de la combustion, ou, ce qui est synonyme, le phénomène de la combinaison présente deux aspects. Il y a le côté pondéral : le composé est formé par *l'union* de ses composants. Puis il y a un fait tout aussi important : c'est la *manifestation calorifique* qui accompagne cette combinaison et qui se traduit dans la formation des composés directs, en général, par un dégagement de chaleur.

Lavoisier n'a pas méconnu l'importance considérable de ce second aspect de la question, comme on l'a publié, ces temps derniers, dans un pays voisin, en opposant sa théorie à celle de Stahl, car il a consacré plusieurs années à des études calorimétriques et il établissait des équations où il faisait figurer la chaleur à côté de la matière. Seulement il ne l'a pas résolu comme il l'a fait de l'autre, et nous allons voir que les travaux considérables poursuivis par les savants les plus éminents sur les manifestations calorifiques qui accompagnent les réactions chimiques ne l'ont pas encore complétement élucidé.

Stahl, en créant sa théorie, avait en vue d'expliquer ce fait d'observation qu'un corps qui brûle perd, non pas quelque chose de pondérable, mais de la chaleur et de la lumière, et c'est là un trait de génie. Il paraissait laisser de côté l'augmentation du poids ; ceux qui vinrent après lui, au lieu d'imiter sa réserve, confondirent la variation de poids et la manifestation calorifique, et on en était arrivé, par suite de cette confusion, à dire qu'un corps en brûlant perdait une partie de sa matière. C'est là l'erreur absurde contre laquelle Lavoisier a combattu pendant une grande partie de sa vie et qu'il a eu l'insigne honneur de détruire. Nous allons maintenant envisager ce côté de la question.

CHALEUR DE COMBUSTION.

210. **Origine de cette chaleur.** — Quand un corps brûle, ou généralement, quand deux corps se combinent, il se produit de la chaleur. Si cette chaleur est suffisante, il en résulte de la lumière.

Dans la théorie de Stahl, on supposait que la chaleur dégagée provenait du départ du phlogistique. Plus tard, on l'attribua au rapprochement des molécules qui s'unissent, puis à la faible capacité calorifique des composés comparée à celle de leurs éléments.

Ces raisons sont inadmissibles, parce que certains gaz s'unissent sans condensation, et que la capacité des composés pour la chaleur est souvent aussi grande que celle de leurs éléments, même lorsque ceux-ci sont gazeux et que les composés sont solides ou liquides.

Davy chercha la cause de cette chaleur dans l'électricité: selon lui, les corps qui se combinent renferment des électricités contraires ; ces électricités se neutralisent au moment de la combinaison, et cette neutralisation développe de la chaleur.

On admet, avons-nous dit plus haut, que les molécules dont la réunion forme un corps ne sont pas en contact immédiat, mais qu'elles sont séparées les unes des autres par des intervalles qui échappent, par leur petit volume, à nos moyens d'observation. Il y a peu d'années encore on envisageait la chaleur comme une substance extrêmement subtile, occupant les espaces intramoléculaires. Dans cette hypothèse, un corps est plus chaud qu'un autre lorsqu'il renferme une dose plus forte de ce fluide, et il se refroidit quand le fluide s'échappe de la masse.

Nombre de raisons peuvent être invoquées contre cette théorie; le dégagement de chaleur dans les actions mécaniques en offre une aussi simple que concluante. Le choc d'un marteau contre une enclume produit de la chaleur, et ce dégagement calorifique a lieu tant que l'action continue. Or

rien n'empêche de concevoir que ce choc soit produit indéfiniment, et alors on arriverait nécessairement à cette conclusion : le marteau et l'enclume contiennent des quantités indéfinies, illimitées de chaleur, ce qui est manifestement absurde.

Une autre théorie, en germe dans les écrits de Bacon, de Descartes et de divers autres philosophes du même temps, explique au contraire de la façon la plus claire et la plus vraisemblable le dégagement de chaleur illimité produit par les actions mécaniques. La chaleur n'est pas un être matériel, c'est une condition de la matière, c'est un mouvement des particules infiniment petites dont l'union forme les corps.

Qu'arrive-t-il lorsque le marteau bat le fer?

Le mouvement mécanique disparaît, mais il n'est pas annihilé ; il se transforme dans ce mouvement intérieur des particules qui constituent la matière du marteau et du fer. Par conséquent la chaleur doit durer tant que le choc sera répété, et elle sera indéfinie, illimitée, si le choc est indéfiniment reproduit.

Ce mouvement des molécules qui constituent les corps est une condition de la matière qui n'a nullement de quoi nous surprendre, car nous voyons le mouvement régner dans la nature entière quoiqu'elle soit inerte par elle-même, ou plutôt parce qu'elle est inerte. Les molécules des corps se meuvent dans les espaces qui les entourent comme les corps eux-mêmes se meuvent à la surface de la terre, comme les astres se meuvent dans les espaces célestes.

Cette théorie permet de se rendre compte très-simplement de la chaleur qui accompagne l'action chimique d'un corps sur un autre. D'après Jules Robert Meyer il se passerait dans ce cas une véritable action mécanique. Les atomes qui constituent les molécules de l'un des corps réagissants se séparent et se précipitent sur les atomes de l'autre corps pour former de nouvelles molécules. Il en résulte un choc, et c'est ce choc, cette collision qui développe la chaleur observée; cette chaleur est d'autant plus forte que la précipitation est plus rapide.

Une fois que la combinaison est produite par l'union des atomes, il faut, pour la détruire, pour séparer les atomes,

faire agir une force susceptible d'éloigner ces atomes à une distance telle que l'attraction ne puisse plus agir.

Il y a donc entre l'affinité et les manifestations calorifiques une dépendance incontestable que le tableau (213) met en lumière, car on observe une relation entre la stabilité du composé et la chaleur dégagée.

La combinaison entre les corps paraît être possible toutes les fois que leur action mutuelle est susceptible de dégager de la chaleur. Pour détruire une combinaison il faut rendre la chaleur dégagée au moment de la combinaison. A mesure que les combinaisons se compliquent, la chaleur dégagée va en s'affaiblissant. La formation et la décomposition de l'alun en sont une preuve manifeste. Le potassium s'unit à l'oxygène en donnant une forte chaleur et même de la lumière. Il en est de même de l'aluminium et du soufre. On obtient alors trois composés binaires :

la potasse.....	KO
l'alumine.....	$Al^2 O^3$
l'acide sulfurique	$S O^3$

La potasse et l'alumine s'unissent à l'acide sulfurique en donnant une chaleur très-forte, mais moindre que celles des réactions précédentes.

Le sulfate de potasse se combine au sulfate d'alumine en produisant une chaleur plus faible ; il en résulte de l'alun. Enfin, l'alun anhydre s'échauffe légèrement en présence de l'eau. Il ne paraît pas se produire de combinaisons au delà de ce terme.

Inversement l'alun devient anhydre par une chaleur de 120°. L'alun anhydre ne se décompose qu'au rouge en sulfate de potasse, en alumine, en acide sulfureux et en oxygène. Enfin les températures les plus élevées sont nécessaires pour réduire ces derniers composés en leurs éléments.

Donc, la chaleur étant envisagée comme un mouvement, la combinaison s'accompagne d'une perte de mouvement et elle cesse d'être possible lorsque les atomes cessent de pouvoir perdre du mouvement.

Et, en résumé, comme le dit M. Dumas.

« On se trouve ramené aux vues simples de Newton et de Lavoisier. La combinaison chimique s'opère entre les corps pondérables. Ses effets permanents sont dus à l'attraction; ses effets passagers sont dus aux pertes de mouvement que les atomes éprouvent au moment de leur union. »

L'union des corps met en jeu une certaine quantité de chaleur qui est le plus souvent représentée par une élévation de température. Il y a cependant des exceptions : or on remarque précisément que les corps qui sont dans ce cas sont ceux qui ne sont pas susceptibles de s'unir directement, c'est-à-dire ceux dont l'affinité réciproque est si faible, qu'on ne peut les obtenir que par des moyens indirects. Parmi ces exceptions, nous citerons *les composés oxygénés du chlore et de l'azote*. Puisqu'il se produit une absorption de chaleur dans la *formation* de ces composés, leur *destruction* doit s'accompagner d'un dégagement de chaleur; c'est ce qui arrive en effet. Les composés oxygénés du chlore et de l'azote se détruisent en produisant une haute température qui rend compte de la violence des explosions qui accompagnent la séparation de leurs éléments.

C'est faits n'ont pas encore reçu d'explication certaine. On pense qu'ils proviennent de ce que les éléments d'un composé ne s'y trouvent pas à l'état et au volume qu'ils offrent lorsqu'ils sont libres. Il est probable que l'oxygène, pour se combiner avec le chlore ou avec l'azote, doit éprouver une transformation qui entraîne un phénomène calorifique indépendant de l'acte de la combinaison[1].

En général, les quantités de chaleur dégagées par les composés successifs résultant de l'union directe de l'oxygène avec un métalloïde vont en augmentant à mesure que l'oxydation s'élève, et il paraît même résulter des expériences de M. Favre que les quantités de chaleur dégagées par l'équivalent d'un même métalloïde dans ses combinaisons en proportions multiples avec l'oxygène sont sensiblement dans le rapport direct du nombre d'équivalents d'oxygène contenus dans les composés successifs.

[1] Favre. Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1853.

Nous ne croyons pas pouvoir mieux faire que de reproduire un résumé pour l'affinité, dû à la plume de M. Dumas.

Il résulte de cet exposé sommaire :

1° Que Newton a donné de l'affinité chimique une notion à laquelle on n'a rien ajouté, quand il l'a rattachée à l'attraction générale, et qu'il a montré comment à une certaine distance des centres d'action moléculaire elle peut devenir nulle et même répulsive;

2° Qu'Ampère a donné à cette vue son complément en montrant que la forme des composés met une limite au nombre de combinaisons que deux éléments peuvent produire, et qu'elle détermine les rapports selon lesquels ils peuvent s'unir; en laissant même prévoir le facile remplacement des éléments les uns par les autres dans une molécule composée, sans que la stabilité de celle-ci en soit compromise;

3° Que Meyer a fait comprendre comment le choc des molécules se précipitant les unes sur les autres avec une vitesse extrême, pour produire les combinaisons, peut donner naissance aux phénomènes de chaleur, de lumière, d'électricité qui accompagnent l'action chimique;

4° Que M. Henri Sainte-Claire Deville, en découvrant le phénomène capital de la dissociation, a ouvert une voie nouvelle à la science, en rattachant les décompositions chimiques par un lien étroit au phénomène purement physique de la formation des vapeurs;

5° Enfin, que les doctrines à l'aide desquelles on a voulu expliquer les phénomènes chimiques par une cause distincte, inconnue, ou par l'électricité, sont demeurées stériles, tandis que celles qui tendent à les faire rentrer sous les lois de l'attraction universelle se consolident, se rapprochent de plus en plus des faits et indiquent de mieux en mieux la route du progrès.

Il serait donc naturel, équitable et utile que le nom de Newton, que les définitions qu'il donne tant de l'attraction moléculaire que des atomes chimiques, fussent conservés dans les ouvrages destinés à l'enseignement de la chimie.

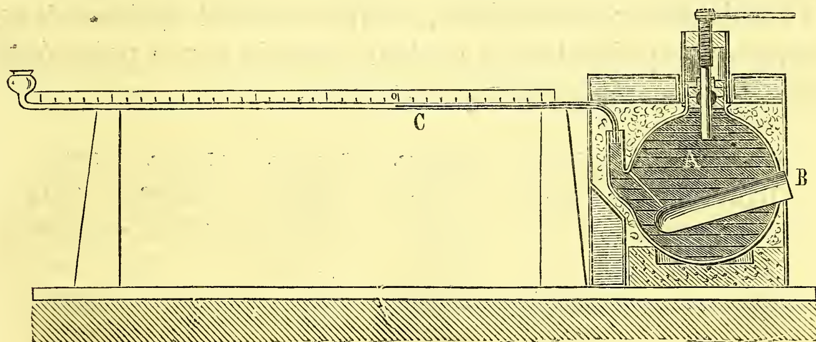
Dans mon opinion, mais je la donne avec toute la réserve

que de tels sujets exigent, la chaleur constitue la vraie mesure des énergies chimiques, tandis que la lumière et l'électricité peuvent être considérées par le chimiste, quant à présent, plutôt, soit comme des agents dont il tire parti, soit comme des phénomènes dont il constate l'apparition.

La *matière* et la *chaleur*, telle serait encore, et comme au temps de Lavoisier, la définition des deux objets sur lesquels la pensée des chimistes devrait surtout être dirigée.

211. **Détermination de cette chaleur.** — La chaleur dégagée dans les combustions est très-variable. On la détermine au moyen d'appareils nommés calorimètres. Dulong a commencé l'examen de cette question, qui a été étudiée avec les plus grands soins, dans ces dernières années, par MM. Favre et Silbermann, puis par M. Thomson, M. Berthelot. Ces savants ont également mesuré les quantités de chaleur qui se dégagent dans les réactions chimiques par voie humide.

212. **Calorimètre à mercure de MM. Favre et Silbermann.** — On peut le considérer comme un thermomètre dont la boule A possède une capacité d'un litre (*fig.* 91). On opère les com-



(Fig. 91.)

bustions et les réactions au milieu de ce ballon, de sorte que la chaleur dégagée sert uniquement à échauffer la masse mercurielle et à la faire dilater. Les variations dans le volume sont appréciées sur la tige de ce thermomètre C, qui est un tube étroit, divisé en parties d'égale capacité et ouvert à son ex-

trémité libre. On évite toute déperdition de chaleur en l'enfermant dans une boîte, au milieu de coton.

Quand on commence une expérience, on amène au point l'extrémité de la colonne mercurielle, au moyen d'un piston plongeur en acier qu'on met en mouvement par une manivelle.

Les réactions s'opèrent au milieu du ballon A dans un tube mince en fer ou en platine, métaux bons conducteurs de la chaleur et inattaquables par le mercure. Ce tube est la moufle de l'appareil; on y place un tube en verre mince, qui reçoit les substances soumises à l'expérience et qui est baigné dans 100 gr. de mercure environ et retenu en place par un bouchon de liége.

213. **Équivalents calorifiques.** — MM. Favre et Silbermann ont comparé les quantités de chaleur dégagées par des masses proportionnelles aux équivalents chimiques de diverses substances.

Ils ont résumé ces recherches dans le tableau suivant. Chaque nombre représente la somme des unités de chaleur dégagées par une combinaison binaire, formée, équivalent à équivalent, en partant du poids d'un gramme attribué à l'équivalent de l'hydrogène; les nombres, qu'ils nomment *équivalents calorifiques,* représentent la chaleur dégagée par le poids équivalent de la combinaison qui se forme.

	Oxydes.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Sulfures.
Hydrogène..	34462	23783	9322	—3606	2741
Potassium..	»	100960	90188	77268	45638
Sodium....	»	94847	»	»	»
Zinc.......	42451	50296	»	»	20940
Fer........	37828	49651	»	»	17753
Cuivre.....	21885	28524	»	»	9133
Plomb.....	27675	44730	32802	23208	9556
Argent.....	6113	34800	26618	18651	5524

La chaleur dégagée paraît être toujours la même, quelles que soient les circonstances qui accompagnent la combustion. Ainsi, l'on admet que 3 gr. de carbone donnent toujours 24240

calroies pour se changer en acide carbonique, soit que la combustion ait lieu rapidement ou lentement dans l'oxygène ou dans l'air, soit qu'on produise d'abord de l'oxyde de carbone et qu'on le change ensuite en acide carbonique, soit qu'on forme directement de l'acide carbonique.

La quantité de chaleur produite varie avec l'état physique des corps qui réagissent et celui de la combinaison produite.

Ainsi, lorsqu'au lieu de produire de l'eau par l'union directe du gaz oxygène et du gaz hydrogène, on fait usage de ces deux corps déjà combinés, la chaleur est moindre, parce que les corps solides et liquides absorbent de la chaleur pour se gazéifier. Pareillement, la chaleur de combustion de l'hydrogène n'est pas comparable à celle du carbone, parce que la vapeur d'eau produite devient liquide et par suite dégage de la chaleur pour passer de l'état gazeux à l'état liquide, tandis que l'acide carbonique est et reste gazeux.

L'état dimorphique ou isomérique dans lequel se trouvent les corps réagissants influe sur la quantité de chaleur produite : on obtient des nombres thermiques différents pour le phosphore et pour le soufre, suivant l'état que présente l'un ou l'autre de ces métalloïdes.

Il en est de même pour l'état d'agrégation du composé produit.

Tandis que l'équivalent calorifique d'un chlorure métallique est toujours notablement supérieur à l'équivalent calorifique de l'oxyde correspondant, on observe un phénomène inverse lorsqu'il s'agit des combinaisons des métalloïdes.

Phénomènes lumineux. — Quand on porte un corps solide vers 400°, il commence à rougir. Vers 900° ou 1000°, il est tellement lumineux, qu'il paraît blanc. De 1500° à 2000°, son éclat est éblouissant.

Les gaz ne deviennent pas lumineux dans ces circonstances. Un boulet rouge qu'on abandonne dans l'air ne s'entoure pas d'une auréole de gaz lumineuse ; quand on fait passer de l'air dans un tube de porcelaine fortement rougi, il en sort complétement obscur, tandis que les poussières qu'il entraîne s'en échappent incandescentes.

FLAMME.

214. **Définition.** — Voici la définition donnée par Davy, qui a fait de la flamme une étude approfondie :

« *La flamme est une matière gazeuse, chauffée au point d'être lumineuse.* »

La température des flammes surpasse la température du rouge blanc, car l'air, sans être lumineux, peut communiquer ce degré de chaleur. Si l'on prend un fil fin de platine, qu'on le tienne en dehors de la flamme d'une lampe à alcool, mais à une distance très-faible, le fil devient rouge blanc, quoiqu'il soit dans de l'air tout à fait obscur.

215. **Éclat des flammes.** — On avait admis jusqu'à ce jour, d'après Davy, que les flammes doivent leur éclat aux corps solides qui s'y trouvent portés au rouge. Ainsi, disait-on, l'hydrogène brûle avec une faible lumière, parce que le produit de sa combustion, l'eau, est gazeux, tandis que le phosphore répand en brûlant une lumière éblouissante, parce que l'acide phosphorique est solide.

Dans cette théorie, le gaz de l'éclairage ordinaire, une chandelle, ou une bougie, donnent une flamme très-éclatante, parce que les gaz sont formés de carbures d'hydrogène qui se détruisent et qui déposent dans la flamme des parcelles de charbon, portées au rouge. Le gaz hydrogène, qui fournit en brûlant une flamme à peine visible, parce que le produit de sa combustion est un gaz, de la vapeur d'eau, donne une flamme éblouissante en y introduisant du platine, de la chaux, ou en mêlant l'hydrogène à des carbures d'hydrogène.

D'après M. Frankland la théorie de Davy serait inadmissible. En effet, la lumière de combustion du phosphore est extrêmement forte, et il est impossible que l'acide phosphorique soit solide dans cette flamme. La flamme qui accompagne la combustion du soufre offre un éclat assez vif, et cependant l'acide sulfureux formé dans cette oxydation est gazeux. D'autre part,

il est constaté que la matière noire qui se précipite sur un corps froid, dans la flamme d'une bougie ou du gaz, n'est pas du carbone, et qu'elle contient de l'hydrogène. Suivant M. Frankland, l'éclat de ces flammes est dû à la radiation de ces carbures d'hydrogène, qui sont doués d'une densité considérable, et, en général, les vapeurs et les gaz deviennent lumineux à des températures d'autant plus basses que ces corps sont plus denses. C'est pour cette raison que la flamme de l'hydrogène est faible, tandis que celle du soufre et du phosphore, etc., sont éclatantes ; en effet :

La densité	de l'hydrogène étant........	1,0
—	de l'oxygène est............	16,0
—	de la vapeur d'eau..........	18,0
—	l'acide sulfureux...........	32,0
—	du chlore...................	35,50
—	de l'acide phosphorique......	71,0

L'auteur appuie cette opinion sur les faits suivants. Il a fait brûler de l'hydrogène par de l'oxygène, dans des vases en fer très-forts, garnis de plaques de verre très-épaisses, et il a vu que sous une pression de 2 atmosphères l'éclat de la flamme est sensiblement augmenté, et qu'à 10 atmosphères on peut lire un journal à une distance de 60 centimètres.

On sait, d'autre part, que le passage de l'étincelle électrique fournit une lumière faible dans l'hydrogène, plus forte dans l'oxygène, et considérable dans le chlore et dans l'acide sulfureux. Enfin, M. Frankland a constaté que si l'on fait passer des étincelles d'induction dans de l'air enfermé dans un tube fixé à une pompe foulante, l'étincelle devient d'autant plus brillante que la pression est plus forte.

Cependant l'éminent chimiste anglais reconnaît que l'éclat des flammes dépend aussi de leur température : ainsi, il explique le faible éclat que produit la combustion du phosphore dans le chlore par la température peu élevée que détermine cette combustion, et, d'autre part, il insiste sur ce point que si la combustion du soufre et du phosphore dans l'air est beaucoup moins éclairante que dans l'oxygène, c'est

parce que l'azote ne prend point part à la combustion, et qu'il enlève une partie notable de la chaleur dégagée.

M. Deville pense que l'élévation de la température est la cause principale de l'éclat de flammes ne renfermant que des gaz. Il établit d'abord par divers exemples que certaines flammes faibles et monochromatiques deviennent brillantes et blanches, et par suite *éclairantes,* lorsque l'on élève fortement leur température. Quand on introduit du sel dans un bec à gaz ordinaire on obtient une lumière jaune, faible, qui ne fournit, en passant à travers le prisme, qu'une seule raie brillante. Si on active la combustion par de l'oxygène, c'est-à-dire si on élève la température de la flamme, elle blanchit, et de nombreuses raies apparaissent dans le spectre, qui devient à peu près continu. Ainsi pour que la flamme de l'alcool salé, très-faible dans les conditions ordinaires, devienne éclairante, il faut l'amener à contenir la majeure partie des rayons du spectre solaire, et cet accroissement des raies est produit par l'élévation de la température. Lorsqu'on opère la combustion de l'hydrogène sous pression, le même fait se produit; les raies se multiplient dans la flamme, et leur intensité s'accroît : donc il est rationnel d'en conclure que la température s'élève au fur et à mesure que la pression s'accroît.

M. Deville pense que l'éclat des flammes qui ne renferment que des gaz dépend encore d'une autre cause. La flamme des gaz contient des raies, ces raies varient en nombre, en éclat, en réfrangibilité suivant la nature du gaz; il en résulte que la flamme des divers gaz doit avoir un éclat variable, et que cet éclat sera d'autant plus grand que leur spectre renfermera des raies de réfrangibilité plus différentes, c'est-à-dire que leur spectre se rapprochera d'avantage du spectre du soleil : c'est là une propriété particulière des corps, comme la couleur, et tout aussi inexplicable que celle-ci.

Il nous semble résulter de ces faits que la théorie de Davy reste entière en principe : une flamme est éclairante lorsque, contenant des particules solides, celles-ci sont portées au rouge; et tout porte à penser que dans l'éclairage ordinaire par les corps carbonés il y a du charbon libre dans la flamme

et que ce charbon est la cause principale du pouvoir éclairant.

La portée du travail de M. Frankland est considérable. Il démontre sans réplique qu'une flamme qui ne contient que des gaz peut être éclairante, et, pour n'en citer qu'un exemple, nous rappellerons qu'une des flammes les plus éclairantes qu'on puisse obtenir par des réactions chimiques est la combustion du sulfure de carbone par le bioxyde d'azote en excès : or cette flamme ne doit contenir que des vapeurs, car on n'obtient aucun dépôt noir quand on y place un fragment de porcelaine. Ainsi, la lumière produite par les gaz peut donner un spectre continu comme la lumière qui provient d'un corps solide incandescent. A quoi tient l'éclat des flammes purement gazeuses? Il peut dépendre de la densité des corps qui sont dans la flamme, de la température à laquelle ces corps sont portés, et du nombre et de la réfrangibilité des raies que les éléments contenus dans cette flamme sont susceptibles d'y développer; ou, plus justement, l'éclat doit tenir à ces trois causes réunies.

216. **Phénomènes qui accompagnent la combustion.** — Les corps combustibles prennent feu dans l'air, à des températures très-diverses. L'hydrogène phosphoré s'enflamme au-dessous de 0°, le phosphore prend feu vers 60°, le charbon brûle au rouge.

Quand un corps a pris feu en un de ses points, la combustion se continue si la chaleur produite par la combustion du point enflammé est suffisante pour porter les parties voisines à la température d'inflammation. En conséquence, plus la température d'inflammation est basse, plus il y a chance qu'elle continue. Du phosphore enflammé en un point continue à brûler tant qu'il y a de l'air; du charbon mal embrasé s'éteint le plus souvent.

La densité, la conductibilité et l'état de division ont aussi une grande influence sur la combustion. Un charbon léger brûle mieux qu'un charbon dense. Un charbon conduisant bien la chaleur s'allume difficilement, parce que la chaleur se répand aussitôt dans la masse entière. Les corps en poudre

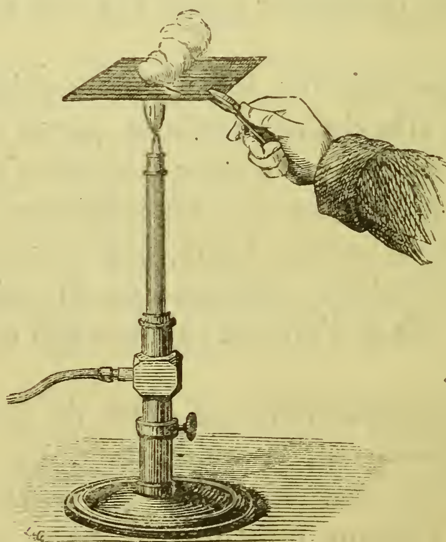
sont très-combustibles parce que chaque grain n'enflamme que les grains voisins, et qu'alors la combustion se communique de proche en proche.

Pour arrêter une combustion, il faut ou supprimer l'accès de l'air, ou amener le corps brûlant à une température inférieure à celle de son inflammation.

1° On éteint les feux de cheminée en bouchant la cheminée, ou en y brûlant un corps qui s'empare de l'oxygène et l'empêche d'arriver sur la suie embrasée.

2° On éteint une bougie en envoyant sur la flamme une grande quantité d'air froid, qui agit seulement en raison de la basse température. Si on employait moins d'air, il pourrait agir par son oxygène et activer la combustion. On éteint un incendie en projetant de grandes quantités d'eau froide dans le foyer d'inflammation.

4 volumes d'hydrogène, ou 11 volumes d'oxygène, introduits dans un volume de gaz détonant formé par l'oxygène et l'hydrogène lui enlèvent son inflammabilité en refroidissant le mélange. Quand on mêle 1 volume d'hydrogène protocarboné et 8 volumes d'air, on a une détonation violente ; elle s'affaiblit si la quantité de l'un ou de l'autre gaz croît, et elle cesse d'a-

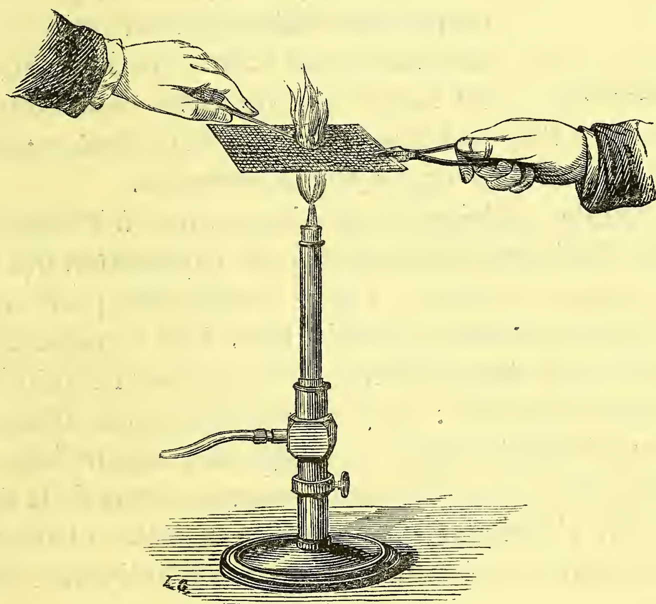


(Fig. 92.)

voir lieu s'il y a 16 volumes d'air pour 1 d'hydrogène protocarboné.

217. **Emploi des toiles métalliques.** — Les corps bons conducteurs offrent un moyen de refroidir les flammes; Davy a tiré un heureux parti de l'emploi des toiles métalliques, dans la construction de la lampe de sûreté par le moyen de laquelle on évite les explosions, si dangereuses, que cause l'hydrogène protocarboné dans l'intérieur des mines[1].

Si l'on écrase une flamme avec une toile métallique le feu est immédiatement arrêté (*fig.* 92), et il passe seulement de la fumée à travers les mailles de la toile. Cette fumée est formée par les gaz combustibles de la flamme, car elle prend feu si on en approche un corps enflammé (*fig.* 93).

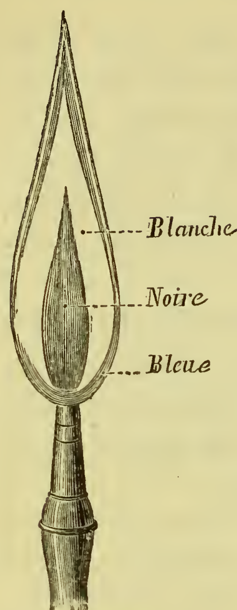


(Fig. 93.)

218. **Constitution de la flamme.** — Considérons un jet de gaz de l'éclairage, s'échappant par une seule ouverture cylindrique (*fig.* 94).

[1] Voir *hydrogène protocarboné*.

La flamme présente trois couches concentriques : la partie centrale est *obscure,* parce qu'elle est formée de gaz ne brûlant pas encore. On constate ce fait d'une façon certaine en regardant une flamme écrasée par une toile métallique, et si l'on a ménagé une petite ouverture dans la toile on peut introduire dans cette couche obscure une allumette soufrée, sans qu'elle prenne feu.



(Fig. 94.)

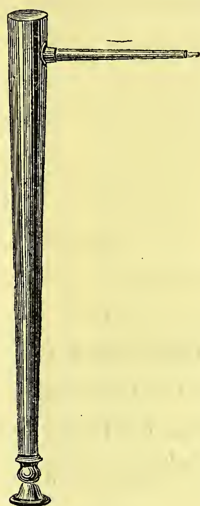
Cette partie centrale brûle sur ses bords, et produit une zone *lumineuse*, concentrique, qui constitue la majeure partie de la flamme. Elle doit sa lumière au charbon qui s'y trouve porté au rouge. La température n'y est pas très-haute, parce que le corps combustible s'y trouve en grand excès sur l'air et, par suite, que la combustion y est imparfaite. On place dans cette partie les corps que l'on veut désoxyder; on la désigne sous le nom de *flamme réductrice* ou *de feu de réduction.*

Une double expérience très-simple, due à Faraday, peint aux yeux l'existence des gaz non en combustion qui constituent la partie centrale et celle du charbon porté au rouge qui est dans la flamme de réduction. Elle consiste à placer successivement dans chacune de ces parties l'extrémité d'un tube ouvert recourbé : si l'on approche une allumette de l'autre extrémité du tube, il se dégage des vapeurs blanchâtres qui prennent feu quand le tube plonge au centre de la flamme, tandis qu'il s'en échappe une fumée noirâtre charbonneuse lorsque le tube se termine dans la partie lumineuse de la flamme.

La flamme est terminée par une frange, à peine visible vers le milieu de la hauteur de la flamme, légèrement jaune vers le haut, et bleue vers le bas, qui constitue la troisième couche de la flamme. Son éclat est très-faible, parce qu'il n'y reste plus de charbon à brûler. C'est la partie la plus chaude : un fil de platine y blanchit instantanément, ce qui n'arrive pas dans la deuxième

zone et à plus forte raison dans la couche centrale. Si le fil est suffisamment fin, il peut fondre dans cette partie, qu'on désigne sous le nom de *flamme oxydante* ou de *feu d'oxydation.*

La partie inférieure de cette couche est bleue, parce qu'il y brûle de l'hydrogène protocarboné et surtout de l'oxyde de carbone. Ces produits sont dus à l'action d'une quantité insuffisante d'oxygène sur le gaz qui afflue en ces points, voisins de l'orifice d'arrivée.



(Fig. 95.)

La constitution de la flamme d'une lampe, d'une chandelle et d'une bougie, est analogue à la précédente; seulement la partie centrale est formée par les produits gazeux résultant de la décomposition du combustible aspiré par la mèche.

219. **Chalumeaux à oxygène et à air.** — 1° *Chalumeau à air.* Le chalumeau le plus simple se compose d'un tube conique en laiton terminé d'un côté par une embouchure en ivoire, et de l'autre par un tube incliné à angle droit, muni à son extrémité d'un orifice très-étroit (*fig.* 95).



(Fig. 96.)

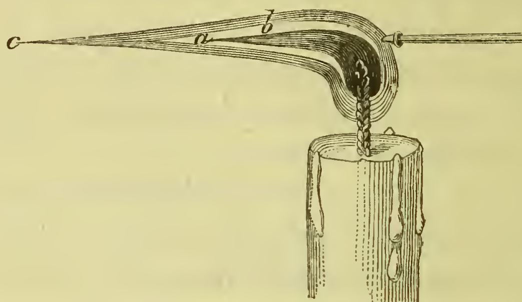
On l'a modifié de la façon suivante : le tube muni de l'embouchure en ivoire s'emmanche, par l'autre extrémité, dans un petit réservoir d'air, sur lequel s'adapte également l'autre tube, qu'on termine par un ajutage en platine (*fig.* 96).

Pour se servir du chalumeau, on place l'embouchure entre les lèvres, on aspire par le nez de l'air extérieur, et on le chasse dans l'appareil, en comprimant les muscles des joues.

Avec un peu d'habitude on arrive à produire cette aspiration et cette compression de l'air d'une façon régulière et continue, et on ne se fatigue pas. Il ne faut pas insuffler dans le chalumeau de l'air venant des poumons, parce

que cet air contient peu d'oxygène et beaucoup d'acide carbonique, et qu'on serait rapidement essoufflé.

On dirige l'air dans la flamme d'une lampe à alcool, d'une bougie ou d'une chandelle. La flamme se recourbe sous forme d'un dard composé de trois parties concentriques (*fig.* 97).



(Fig. 97.)

La partie extérieure *c* est pâle, à peine visible, parce qu'il s'y trouve un excès d'oxygène : on y place les substances qu'on veut oxyder. L'excès d'air qui se trouve dans cette partie abaisse sa température, mais elle est suffisante pour le *grillage* de la plupart des corps.

La partie intermédiaire *b* est très-brillante, parce qu'il s'y trouve du charbon porté au rouge ; on y met les matières qu'on veut *désoxyder, réduire*.

La partie intérieure *a* est bleue vers la pointe. C'est à cette extrémité que se trouve le maximum de température, parce qu'il y arrive de la bouche une quantité d'air suffisante, mais non en excès, et que les deux autres couches la préservent du refroidissement. On y introduit les corps qu'on veut porter à une très-haute température sans en produire l'oxydation.

Les matières qu'on essaye au chalumeau sont placées à l'extrémité d'un fil de platine, recourbé en anneau, sur une toute petite capsule en terre, ou encore dans une cavité creusée dans un morceau de charbon de bois.

L'emploi fréquent que l'on fait aujourd'hui du gaz de l'éclairage a fait naître divers appareils au moyen desquels on peut fondre les métaux réfractaires avec rapidité et dans un local quelconque; nous allons donner une idée des appa-

reils, parce qu'ils sont destinés à rendre de grands services à tous ceux qui s'occupent de ces arts si communs aujourd'hui, la photographie, la galvanoplastie, où l'on a souvent à fondre et à traiter des résidus d'opérations, ainsi qu'aux industriels qui, comme les bijoutiers, les orfèvres, ont de temps à autre des fontes à faire, et qui, ne disposant pas d'un laboratoire, sont obligés de les faire exécuter chez les fondeurs spéciaux.

M. Perrot (de Genève) a fait exécuter à Paris, par M. Wiesnegg, un appareil très-ingénieux au moyen duquel on fond 2 à 3 kilogrammes de cuivre ou d'argent par l'action de l'air sur le gaz, à la pression ordinaire.

L'air et le gaz arrivent simultanément par dix à douze becs (système Bunsen ordinaire) sur les parois inférieures d'un creuset de terre. La flamme, après avoir circulé autour de ce vase, se recourbe dans une enveloppe de terre, et les produits de la combustion s'engouffrent dans une cheminée ordinaire.

On doit à M. Schlœsing, directeur de l'École nationale des tabacs, une disposition fort heureuse à l'aide de laquelle on obtient une température plus élevée. Au moyen d'une soufflerie, on lance un courant d'air dans un tube de cuivre; celui-ci est environné d'un autre tube concentrique que l'on adapte à un bec ou à un tuyau de gaz. Lorsque l'air lancé sous pression pénètre dans le chalumeau, il entraîne le gaz, et tous deux produisent à l'orifice commun, où ils se rencontrent, une température capable de liquéfier rapidement le fer et l'acier. M. Wiesnegg a réalisé une grande économie dans ce système; il a profité de la forte aspiration que détermine l'air lancé dans le chalumeau pour y faire pénétrer, sans force extérieure, outre le gaz, une certaine quantité d'air, ce qui diminue d'autant la proportion d'air que l'on doit envoyer par la soufflerie.

2° *Chalumeau à oxygène.* Parmi les progrès réalisés de notre temps dans l'art de produire de hautes températures, il faut placer au premier rang la substitution de l'oxygène à l'air atmosphérique, dans lequel l'oxygène est délayé par les quatre cinquièmes de son volume d'un gaz inerte, l'azote.

C'est en employant ce gaz que M. Gaudin, dont l'esprit ingénieux est bien connu de tous les savants, est parvenu à fondre le cristal de roche, réputé comme infusible à l'époque.

Cet appareil, très-rarement employé, se compose d'une vessie, remplie d'oxygène, munie d'une armature en cuivre portant un robinet et un tube à ouverture capillaire.

On comprime la vessie et on dirige le jet d'oxygène sur la flamme d'une bougie ou d'une lampe à alcool : la flamme est assez chaude pour qu'il soit possible d'y fondre un fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre.

220. **Coloration des flammes.** — Les flammes se colorent quand on y introduit certaines substances, et à chacune correspond une teinte déterminée.

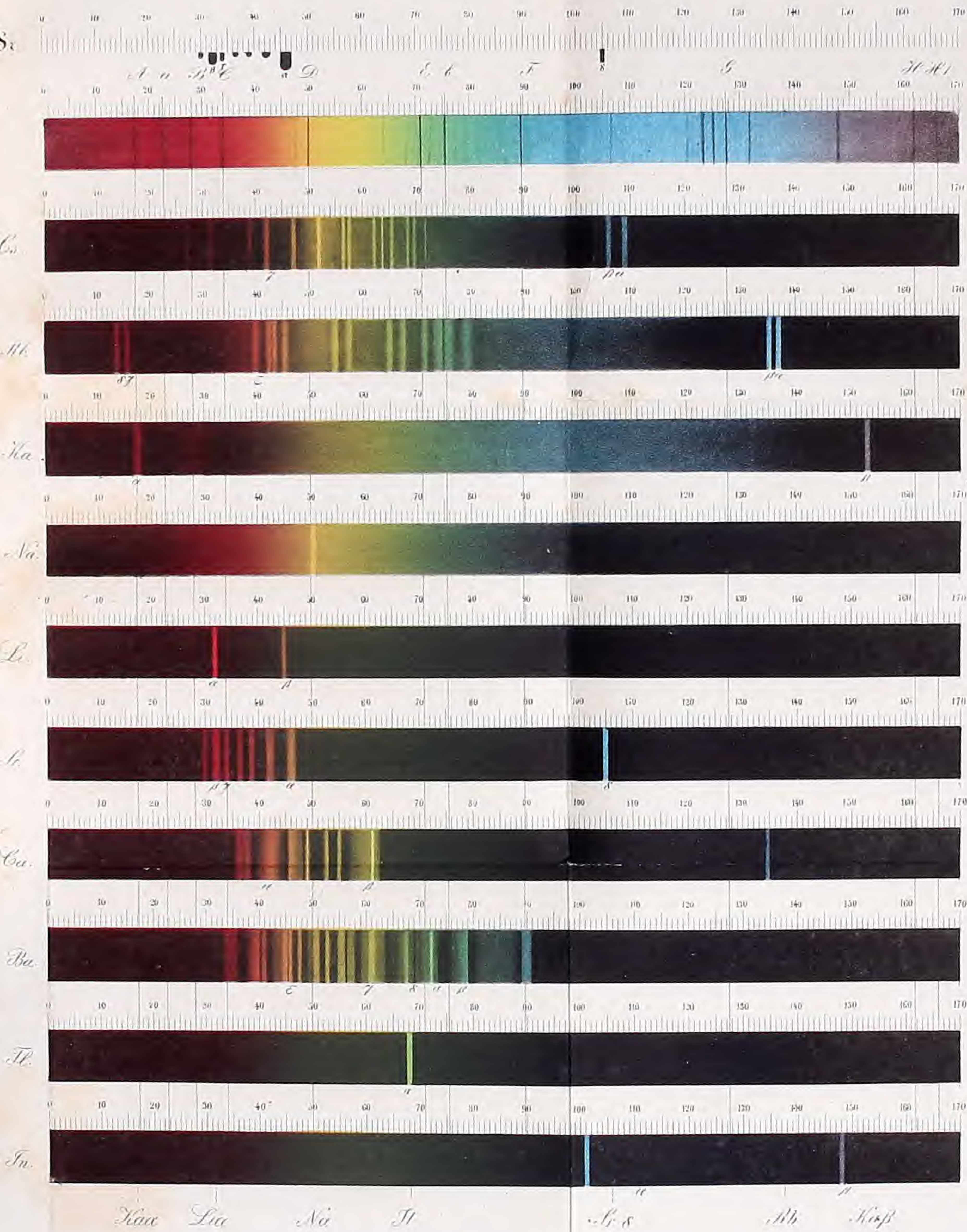
Le sodium produit une coloration		jaune.
Le potassium	—	violette.
Le lithium	—	rouge.
Le strontium	—	rouge.
Le barium	—	verte.
Le calcium	—	jaune.
Le cuivre	—	bleue.

Les feux de Bengale sont formés par un mélange de poudre et de matières salines douées de la propriété de colorer les flammes.

On tire également parti de cette propriété en analyse qualitative. On pulvérise le sel à reconnaître, et on plonge dans la poudre l'extrémité d'un fil de platine mouillé. Une certaine quantité de cette poudre s'attache au fil de platine; on la place au milieu d'une flamme peu éclairante, et on examine si la flamme prend une coloration particulière.

Ce procédé n'est applicable que dans un petit nombre de cas.

221. **Analyse spectrale. Procédé d'analyse de MM. Bunsen et Kirchoff.** — Quand un rayon de lumière blanche tombe sur un prisme en verre, ce rayon éprouve une déviation et une décomposition. Si le prisme est placé à l'ouverture d'une chambre noire, on obtient une image allongée et diversement colorée qu'on nomme *un spectre.*



Cs.
Rb.
Ka.
Na.
Li.
Sr.
Ca.
Ba.
Tl.
In.

Quand on place devant un prisme une flamme très-peu éclairante et qu'on y introduit certaines vapeurs combustibles, ou les composés volatils de ces corps, on voit apparaître sur le spectre *à peine visible* de cette flamme certaines raies *brillantes*, qui varient en nombre, en position, en étendue et en éclat, avec la nature du corps employé.

Le sodium fournit deux lignes jaunes, si rapprochées qu'elles se confondent d'ordinaire ; elles correspondent, par leur place, à deux raies obscures du spectre solaire que Fraünhofer a désignées par la lettre D. Le potassium donne deux raies : l'une rouge correspond à la raie A du spectre solaire, l'autre est dans le violet à l'autre extrémité du spectre. Le lithium fournit deux raies principales, dont l'une, d'un rouge très-vif, est comprise entre les raies B et C, et dont l'autre est dans le jaune. Le strontium est caractérisé par six belles raies rouges, une raie orange et une raie bleue.

La planche ci-jointe donne le nombre, la position et la couleur des raies qu'on observe dans le spectre de 10 métaux comparativement aux raies du spectre solaire, qui est en tête de ce tableau.

L'expérience suivante, relatée dans le mémoire de MM. Bunsen et Kirchoff, donne une idée de la sensibilité de la méthode d'analyse qu'ils ont basée sur ces principes :

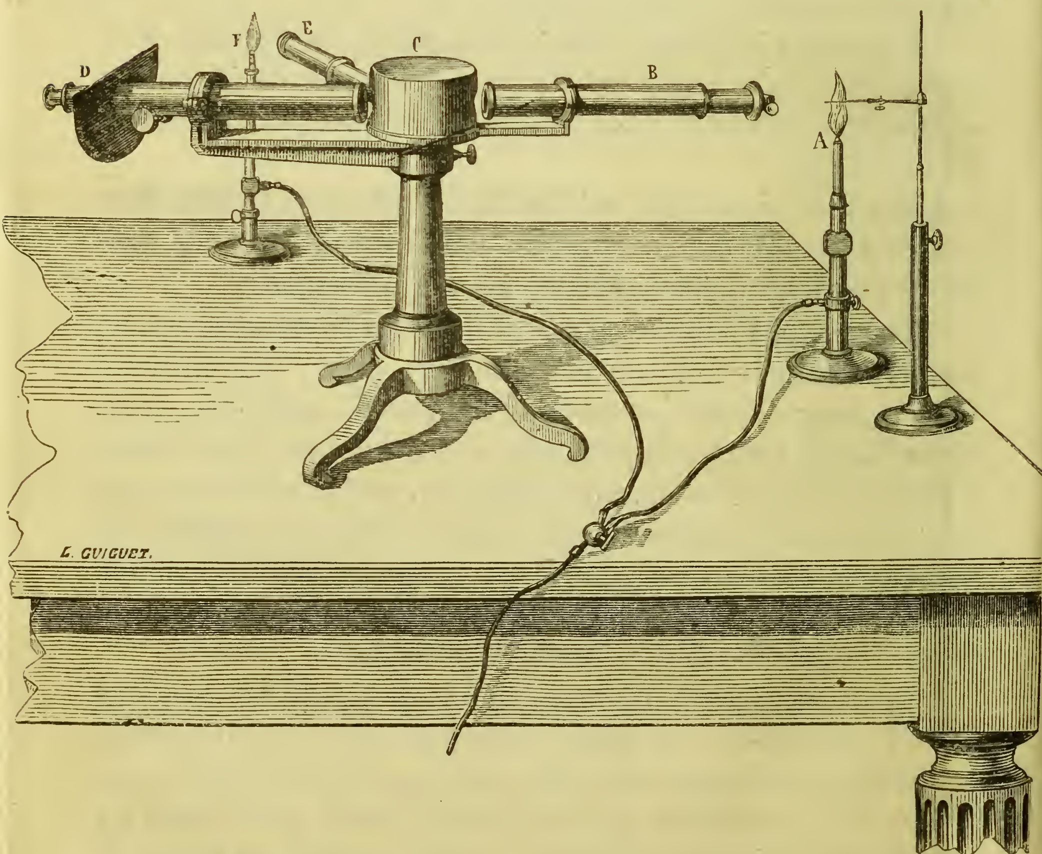
« Nous avons fait détoner 3 milligrammes de chlorate de soude, mélangés avec du sucre de lait, dans l'endroit de la salle le plus éloigné possible de l'appareil, tandis que nous observions le spectre de la flamme non éclairante d'une lampe à gaz ; la pièce dans laquelle nous avons fait l'expérience mesure environ 60 mètres cubes. Après quelques minutes, la flamme se colorant en jaune fauve, présenta avec une grande intensité la raie caractéristique du sodium, et cette raie ne s'effaça complétement qu'après 10 minutes. »

D'après la capacité de la salle et le poids du sel employé pour l'expérience, on trouve facilement que l'air de la salle ne contenait en suspension que $\frac{1}{20000000}$ de son poids de sodium. En considérant qu'une seconde suffit pour observer très-commodément la réaction, et que pendant ce temps la

flamme emploie 50 centimètres cubes ou 0gr,0647 d'air ne contenant que $\frac{1}{20000000}$ de milligramme de sel de soude, on peut calculer que l'œil perçoit très-distinctement la présence de moins de $\frac{1}{3000000}$ de milligramme de sodium.

La découverte de cette méthode a conduit immédiatement à la découverte de trois métaux. MM. Bunsen et Kirchoff, ayant soumis à ee mode d'analyse les eaux mères des salines de Durckheim, remarquèrent deux lignes bleues non encore observées. Ils évaporèrent 44,000 litres de cette eau, et ils en retirèrent 25 à 30 grammes du chlorure d'un métal nouveau, qu'ils nommèrent le cæsium (cæsius, *bleu*).

Peu après, le lépidolithe de Saxe leur fournit un second métal alcalin, caractérisé par deux belles raies rouges qui lui valurent le nom de rubidium (de rubidus, *rouge*).

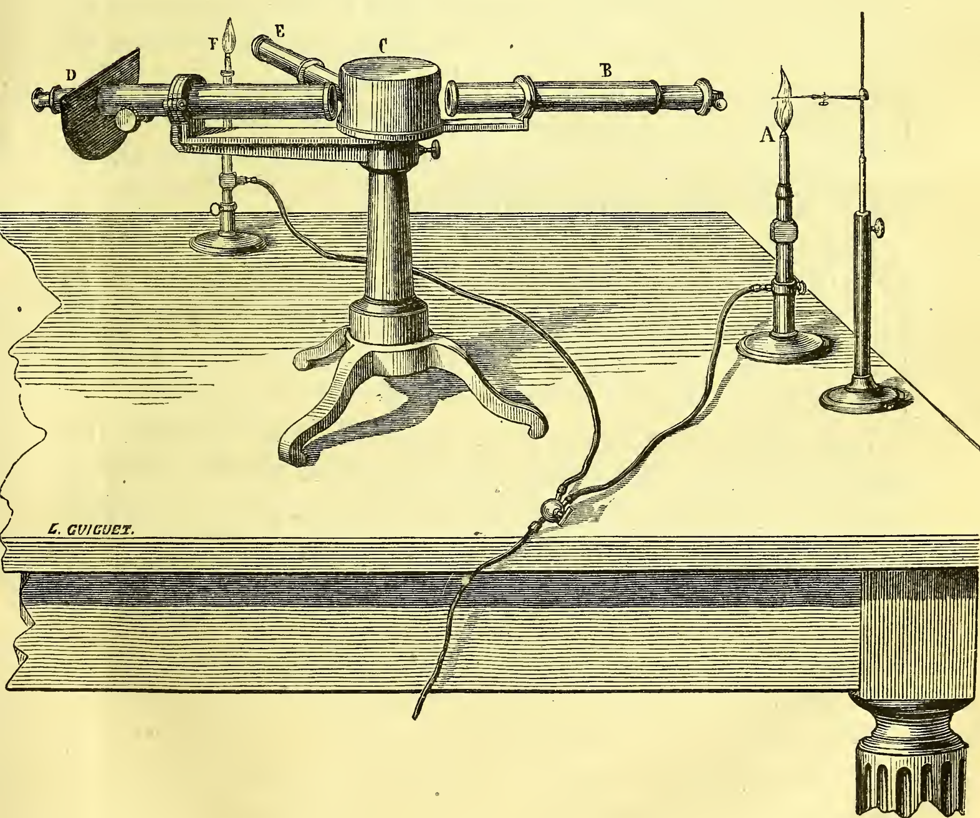


(Fig. 98.)

Au mois de mars de 1861, M. Crookes a trouvé, dans les dépôts sélénifères et tellurifères des fabriques d'acide sulfurique de Tilkerode (Harz), une nouvelle substance caractérisée par une raie verte extrêmement brillante. Il lui donna le nom de thallium (de θαλλός, *bourgeon*), mais il se méprit sur ses caractères, et il crut que c'était un métalloïde voisin du soufre. M. Lamy, qui étudiait vers la même époque les boues qui se déposent dans les fabriques d'acide sulfurique de M. Kuhlmann, a constaté que ce corps est un métal des mieux définis et fait connaître ses propriétés et celles de ses principaux composés.

Enfin, MM. Reischs et Richter ont trouvé récemment dans certains minerais de zinc un nouveau métal, qui a reçu le nom d'*indium*.

222. **Appareil pour l'analyse spectrale** (*fig*. 98).



(Fig. 99.)

A. Bec de gaz, peu éclairant, ou toute autre flamme faible dans laquelle on met la substance à essayer. Cette source de lumière est disposée devant une fente placée au commencement d'un tube B, au foyer principal d'une lentille convergente. Le faisceau lumineux qui passe à travers la fente donne, au sortir de la lentille, des rayons parallèles à l'axe, qui tombent sur un prisme caché sous une enveloppe en laiton C.

Ces rayons forment un spectre qui est reçu dans le tube D sur une lentille convergente. Cette deuxième lentille donne une image petite et brillante du spectre qu'on examine avec une loupe placée en D.

Afin qu'on puisse comparer les positions respectives des raies, il existe sur le côté un troisième tube, E, qui porte un micromètre divisé, au lieu de la fente du premier. La lumière du bec à gaz F traverse ce micromètre, puis une lentille convergente située également dans le tube E. Les rayons sortant de ce tube tombent sur la face du prisme qui est du côté du tube D, et sont renvoyés à l'œil de l'observateur, qui voit à la fois le spectre et les divisions grossies du micromètre.

M. Duboscq a modifié cet appareil, de manière qu'on puisse voir à la fois deux spectres différents.

Un petit prisme est placé devant une des moitiés de la fente. Deux lampes sont nécessaires : l'une envoie directement sa lumière dans le tube, en passant dans la partie de la fente qui n'est pas derrière le prisme. La lumière de l'autre flamme arrive dans la lunette, après s'être réfléchie sur le prisme.

Pour faire l'expérience, on introduit dans chacune des flammes un fil fin de platine, imprégné de la matière qu'on se propose d'analyser. Ce fil de platine se fixe à un petit support mobile, qu'on voit, à droite, dans la figure.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX.

223. L'azote donne avec l'oxygène cinq composés définis :

Le protoxyde d'azote..	Az O...	neutre.
Le bioxyde d'azote....	Az O^2..	neutre.
L'acide azoteux.......	Az O^3..	acide.
L'acide hypoazotique..	Az O^4..	acide.
L'acide azotique......	Az O^5..	acide.

Ces corps constituent donc une série aussi régulière et aussi simple que possible. Les quatre derniers se transforment avec une extrême facilité les uns dans les autres. Le protoxyde d'azote fournit plus difficilement ceux-ci.

Le plus stable est l'acide hypoazotique, qui ne se décompose qu'au rouge. Il donne, dans cette destruction, de l'azote et de l'oxygène. Les quatre autres se détruisent à une température plus basse, et fournissent de l'acide hypoazotique dans leur décomposition.

La combinaison de l'azote et de l'oxygène est difficile à réaliser, et la plupart de ces composés ne peuvent pas se former directement : tels sont, par exemple, le protoxyde d'azote et l'acide azotique; on les obtient seulement d'une manière indirecte. Or, on observe que lorsque l'acide azotique anhydre se décompose il y a production de chaleur et de lumière. D'autre part, MM. Favre et Silbermann ont reconnu qu'au moment où le protoxyde d'azote se décompose il se dégage 1090, 5 unités de chaleur par chaque gramme d'oxygène séparé de l'azote. Ces savants ont établi ce fait important en détermi-

nant la chaleur développée par le protoxyde dans les phénomènes de combustion qu'il produit, et en comparant cette quantité de chaleur à celle qui est dégagée par l'oxygène contenu dans le protoxyde qui a disparu pendant la combustion. Si ces composés se détruisent avec dégagement de chaleur, il est rationnel d'admettre qu'au moment où ils se forment une absorption de chaleur a lieu, et on s'explique alors, d'après ce que nous avons dit (212) au sujet de la combustion, comment il se fait que ces composés ne puissent pas se former directement.

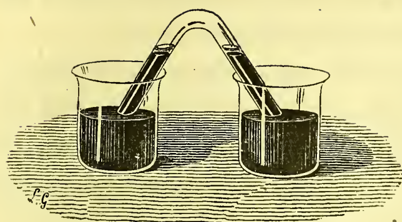
L'acide azotique est de beaucoup le plus important, et comme d'ailleurs il sert à les préparer tous, nous l'étudierons en premier lieu.

224. **État naturel.** — On a constaté depuis fort longtemps la présence de l'acide nitrique et du nitrate d'ammoniaque dans les pluies d'orage. Plus récemment, M. Cloëz a montré qu'il y a d'ordinaire dans l'air, de l'acide azotique ou des composés oxygénés inférieurs. La quantité de ces produits varie suivant les époques ; elle est toujours fort petite, et on ne parvient à l'y déceler qu'en faisant passer une vingtaine de mètres cubes d'air dans une solution de carbonate de potasse. Ce sel se change en nitrate.

Il existe un grand nombre de nitrates à la surface de la terre. Les nitrates de chaux, de soude et de potasse (*salpêtre*) se produisent sans cesse autour de nous dans les lieux humides, surtout lorsqu'il s'y rencontre de l'ammoniaque. La partie inférieure des murailles des maisons, les parois des caves, se recouvrent d'efflorescences de nitrates de chaux et d'alcalis, et l'on exprime ce fait, d'une façon très-juste, par l'expression de *murs salpêtrés.*

Le nitrate de potasse se rencontre dans quelques localités de l'Espagne, du midi de la France, et il est abondant dans certaines parties de l'Inde et de l'Amérique du Sud. Il existe au Pérou et au Chili des bancs considérables de nitrate de soude.

Nous allons faire connaître l'origine de ces composés nitriques.

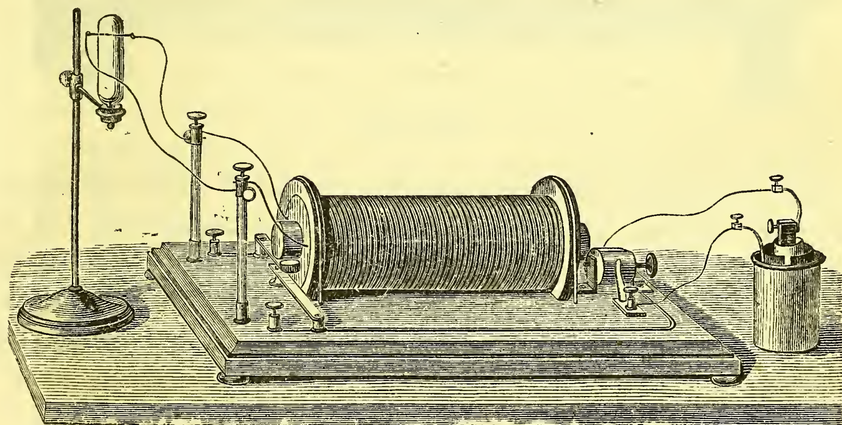


(Fig. 100.)

225. **Nitrification.** — 1° Cavendish a montré le premier que l'azote et l'oxygène peuvent se combiner (*fig.* 100).

Ayant placé de l'air et des mélanges d'azote et d'oxygène, en proportions variables, dans un tube recourbé, au contact de solutions alcalines (*potasse, soude, chaux*, etc.), il reconnut que le volume du gaz diminue sous l'action des étincelles électriques et que les solutions renferment ensuite des nitrates. Il constata même que si l'on mélange 3 volumes d'azote et 7 volumes d'oxygène, les gaz disparaissent presque en totalité.

Ces deux gaz se combinent également lorsqu'ils sont parfaitement purs et secs. Si l'on fait passer une série d'étincelles d'induction dans un tube, scellé à la lampe, contenant de l'oxygène et de l'azote, ou simplement de l'air, le mélange gazeux jaunit, parce qu'il se forme de l'acide hypoazotique (MM. Becquerel et Fremy) (*fig.* 101). Cet acide hypoazotique, en présence de l'eau ou des bases, fournit de l'acide nitrique ou des nitrates.



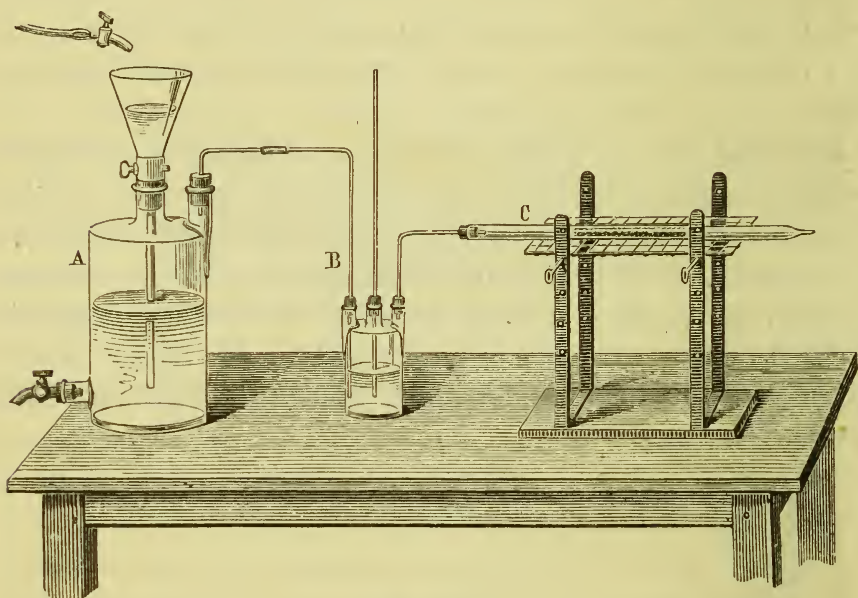
(Fig. 101.)

L'acide azotique se forme quand on fait rougir, par le moyen d'un courant électrique, un fil de platine dans l'air ou dans

un mélange d'oxygène et d'azote humides. Si les gaz sont secs on obtient de l'acide hypoazotique (*Davy*).

2° Cavendish reconnut aussi que la combustion de l'hydrogène par l'oxygène contenant de l'azote fournit de l'acide azotique. Lavoisier et Laplace vérifièrent ce fait, et Berzélius constata que si l'on brûle par l'oxygène un mélange de 14 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote, tout le mélange se change en acide azotique.

La combustion dans l'air des charbons, de l'alcool, de la cire, des corps gras, du gaz de l'éclairage, etc., fournit de



(Fig. 102.)

petites quantités d'acide nitrique et surtout de nitrite d'ammoniaque (*Bence-Jones, Schœnbein*). D'après M. Cloëz, il se forme de l'acide nitrique dans l'air toutes les fois qu'il s'y passe une oxydation à froid en présence de l'eau et des bases.

3° Quand on fait tomber de l'eau dans un creuset en platine, chauffé de façon que cette eau se vaporise aussitôt sans prendre l'état sphéroïdal, la vapeur contient de l'azotite d'ammoniaque. On peut réaliser cette expérience en chauffant la cucurbite d'un alambic en cuivre, et en y faisant arriver, par un tube plongeant au fond, de petites quantités d'eau pure, qu'on re-

nouvelle au fur et à mesure de la vaporisation (*Schœnbein*).

4° L'acide nitrique et les composés oxygénés de l'azote se produisent également au moyen de l'ammoniaque.

L'ammoniaque AzH^3 est changée par l'oxygène en acide azotique ou en acide hypoazotique sous l'influence des corps poreux (*fig.* 102), tels que la mousse de platine (*M. Kuhlmann*), le cuivre métallique divisé, le protoxyde et le bioxyde de cuivre, le carbonate de ce métal (*Schœnbein*).

L'ammoniaque est encore transformée en acide azotique et en eau sous l'influence de l'ozone.

Or, dans la nature, les matières animales produisent de l'ammoniaque lorsqu'elles se putréfient. Cette ammoniaque rencontre dans les murailles des corps poreux, comme le carbonate de chaux, en présence de l'air : c'est en raison de cette ammoniaque que le sol et les murailles des écuries se salpêtrent beaucoup plus rapidement que le sol et les murs d'un bâtiment ordinaire.

ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE.

226. **Historique.** — L'acide azotique hydraté est connu depuis les premiers temps de l'alchimie. Geber, au commencement du neuvième siècle, indique sa production par l'action de la chaleur sur un mélange de sulfate de cuivre, de salpêtre et d'alun. Albert le Grand, au douzième siècle, a décrit quelques-unes de ses propriétés, et le nomme *eau prime*, ou *eau philosophique parfaite*. Au treizième siècle, Raymond Lulle le préparait en chauffant un mélange d'azotate de potasse (*nitre*) et d'argile.

La nature de ses éléments resta inconnue jusqu'à Cavendish (1784). Son analyse exacte est due à Gay-Lussac et à Davy (1816). La décomposition facile de ce corps en acide hypoazotique et en oxygène avait fait douter de la possibilité de l'obtenir à l'état anhydre ; mais M. H. Sainte-Claire Deville est parvenu à vaincre les difficultés devant lesquelles on avait échoué jusqu'à lui.

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE.

$$Az\,O^5 = 54$$

$Az =$	25,93....	14
$O^5 =$	74,07....	40
	100,00....	54

Corps extrêmement instable et non acide.

227. **Propriétés.** — Cet acide est solide, en cristaux incolores. C'est un des corps les plus instables que l'on connaisse. Une température de 70° à 80° le décompose avec dégagement de chaleur et de lumière ; il se détruit spontanément, même dans un tube scellé à la lampe, sous les plus légères influences, par l'action de la lumière, d'une agitation brusque, etc. Comme il se change alors en acide hypoazotique et en oxygène, la pression fait éclater le tube.

Il fond à 29°,5 et entre en ébullition à 47°.

L'action de l'eau le transforme immédiatement en hydrate.

228. **Préparation.** — *Principe.* On fait réagir le chlore sec sur l'azotate d'argent fondu chauffé vers 50° (*fig.* 103) :



$$Cl + Ag\,O,\,Az\,O^5 = Ag\,Cl + Az\,O^5 + O.$$

A, flacon renfermant de l'acide sulfurique concentré. Cet acide tombe à l'aide d'un siphon dans un ballon.

B, rempli de chlore sec.

C, tubes desséchants.

D, tubes en U, chauffés vers 50° dans de l'eau, contenant le nitrate d'argent fondu.

E, tube refroidi où se condense l'acide anhydre.

F, tube de Liebig rempli d'acide sulfurique pour empêcher l'humidité de revenir en E.

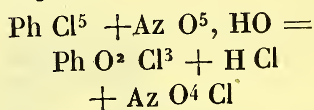
G, éprouvette remplie d'eau alcaline pour absorber le chlore. L'oxygène se dégage dans l'éprouvette.

Cette opération est une des plus délicates de la chimie,

On réussit mieux cette préparation en appliquant une méthode générale d'obtention des acides monobasiques due à Gerhardt.

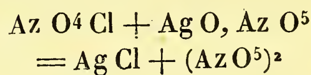
(Fig. 103.)

On commence à préparer du chlorure d'azotyle par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide azotique :



$$PhCl^5 + AzO^5, HO = PhO^2Cl^3 + HCl + AzO^4Cl$$

Puis, après avoir séparé le chlorure de l'acide chlorhydrique et de l'hoxychlorure de phosphore, on le fait agir sur l'azotate d'argent sec :



$$AzO^4Cl + AgO, AzO^5 = AgCl + (AzO^5)^2$$

HYDRATES D'ACIDE AZOTIQUE.

On admet généralement l'existence de deux hydrates définis d'acide azotique,

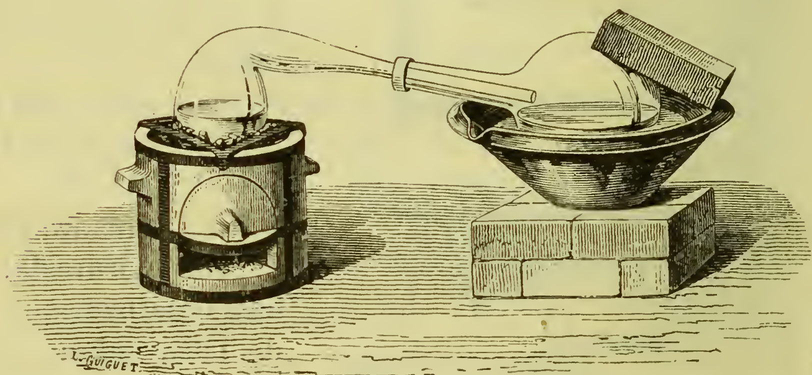
le monohydrate,
AzO^5, HO,

connu sous le nom d'acide fumant,

et le quadrihydrate, $Az O^5, 4 H O$,

Ces acides sont remarquables par leur puissance oxydante.

229. **Acide monohydraté.** — On le prépare, dans les laboratoires, par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'azotate de potasse. Il faut employer des poids égaux de ces deux corps; on agit d'ordinaire sur 300 à 500 grammes de chacun d'eux. L'azotate pulvérisé est placé dans une cornue en verre, où l'on introduit ensuite l'acide sulfurique au moyen d'un tube à entonnoir, pour qu'il n'en coule pas sur les parois. On engage le col de la cornue dans un ballon de dimensions telles, que ce col pénètre jusqu'au centre environ, et l'on chauffe (*fig.* 104). Des vapeurs rutilantes apparaissent d'abord : elles



(Fig. 104.)

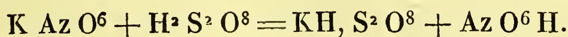
sont dues à ce que la petite quantité d'acide azotique produite est décomposée par le grand excès d'acide sulfurique, libre à ce moment; ce dernier s'empare de l'eau de l'acide azotique, et alors l'acide azotique est décomposé en oxygène et en acide hypoazotique. Bientôt la masse devient liquide, et l'acide azotique distille incolore. Sur la fin de l'opération, les vapeurs orangées reparaissent, parce que l'on chauffe fortement pour terminer la décomposition, et qu'une partie de l'acide azotique mis en liberté est réduite en eau, en oxygène et en acide hypoazotique, sous l'influence de cette température élevée.

La réaction s'exprime par l'égalité :



$$KO, AzO^5 + 2(SO^3, HO) = KOHO, 2SO^3 + AzO^5, HO,$$

ou dans le système unitaire par :



$$KAzO^6 + H^2S^2O^8 = KH, S^2O^8 + AzO^6H.$$

229 *bis*. Cette réaction montre un fait dont nous trouverons des exemples à chaque pas, et sur lequel nous devons appeler l'attention, en raison même de cette grande généralité. Lorsqu'on fait intervenir un acide sur un sel, les deux acides se partagent la base suivant un certain rapport, variable avec la nature des acides. Telle est la règle générale; mais si l'acide qui était uni à la base avant l'expérience est gazeux dans les conditions de l'expérience, il est éliminé, et la base s'unit intégralement à l'acide ajouté. Ainsi, dans le cas actuel la réaction est déterminée par la volatilité de l'acide azotique, qui est bien plus grande que celle de l'acide sulfurique : le premier bout à 85° et le dernier à 325°.

Si l'on n'employait qu'un équivalent d'acide sulfurique, la moitié de l'azotate serait seulement décomposée, et l'on obtiendrait encore du bisulfate, à moins qu'on ne chauffât très-fortement. Dans ce dernier cas, le bisulfate réagirait sur la deuxième moitié de l'azotate et fournirait du sulfate neutre; mais la température élevée à laquelle cette réaction aurait lieu décomposerait l'acide azotique et le changerait en acide hypoazotique et en oxygène, de sorte que l'on n'obtiendrait encore que la moitié de l'acide azotique.

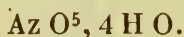
230. **Propriétés.** — Cet hydrate parfaitement pur est incolore, il jaunit dès qu'il a le contact de la lumière. Il fume à l'air, parce qu'étant volatil il émet des vapeurs, et que ces vapeurs s'unissent à l'eau contenue dans l'air pour former un hydrate qui, ayant une tension de vapeur très-faible, se précipite sous forme de brouillard. Sa densité est 1,52. Il se solidifie vers — 50°, et il bout à 86°. Il renferme 14 pour 100 d'eau.

Il est à peu près sans action sur le carbonate de chaux et

sur le carbonate de soude fondu, parce que ces sels sont insolubles dans l'acide azotique concentré.

La chaleur le change si facilement en oxygène, en acide hypoazotique et en eau, que cette décomposition a lieu quand on le distille. Si l'on répète plusieurs fois la distillation, on remarque que le point d'ébullition s'élève à chaque opération, jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 123°. A partir de ce moment, le point d'ébullition reste invariable, même après plusieurs nouvelles distillations, car un thermomètre plongé dans la vapeur reste fixe à 123° pendant toute l'opération.

231. **Acide quadrihydraté.** — L'analyse montre qu'à ce moment la liqueur acide renferme 1 équivalent d'acide azotique et 4 équivalents d'eau, et comme il n'y a que les corps purs qui bouillent à une température constante et dont le point d'ébullition reste invariable pendant la durée du changement d'état, on en a conclu qu'il existe un deuxième hydrate d'acide azotique, qui a pour formule $Az\,O^5, 4HO$. On l'obtient également en distillant de l'acide azotique très-étendu d'eau. L'eau passe en premier lieu, car le thermomètre indique la température de 100°; la colonne monte bientôt peu à peu, et la température ne devient stationnaire qu'au moment où elle atteint 123°. Cependant M. Roscoë a reconnu que lorsqu'on opère la distillation sous une pression différente de la pression ordinaire, l'acide qui passe n'a pas pour formule



$$Az\,O^5, 4\,H\,O.$$

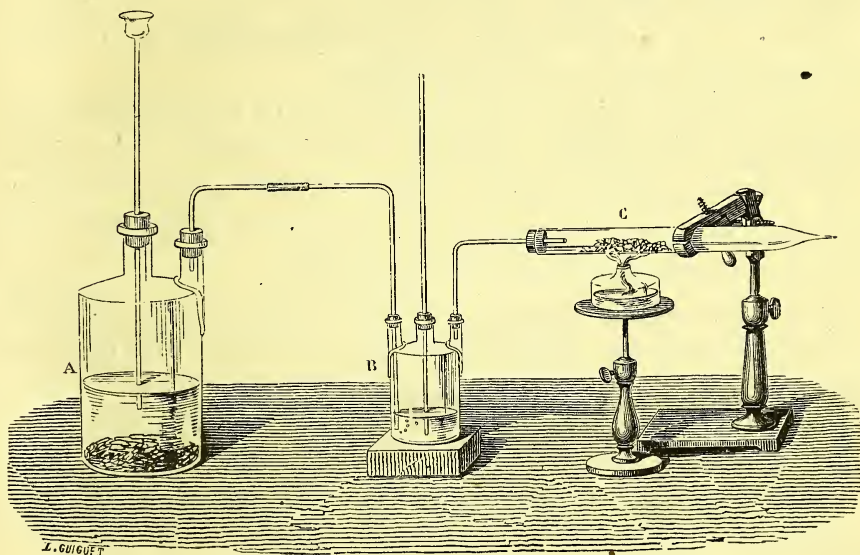
Par suite, la constance dans le point d'ébullition ne correspond pas à la formation d'un hydrate défini, elle tient à ce qu'il s'établit un rapport constant entre la tension de la vapeur d'eau et celle de l'acide nitrique. Ce rapport varie avec la pression, et par conséquent à chaque pression on obtiendrait un hydrate variable, bouillant à une température différente.

Ce second hydrate n'est décomposé ni par la distillation, ni par la lumière. Sa densité est 1,42. Il contient 40 pour 100 d'eau.

L'acide azotique doit à sa faculté énergique d'oxydation ses principaux usages dans les laboratoires : il sert à préparer

les acides sulfurique, phosphorique, arsénique et à oxyder un grand nombre de métaux et de composés métalliques.

232. **Action de l'hydrogène et des métalloïdes sur l'acide azotique.** — L'hydrogène détruit l'acide azotique au rouge, en donnant de l'azote et de l'oxygène. Lorsque l'hydrogène est à l'état naissant, ou lorsqu'il rencontre les vapeurs d'acide nitrique en présence de la mousse de platine faiblement chauffée, il s'unit à la fois à l'oxygène et à l'azote, et il en résulte de l'eau et de l'ammoniaque (*fig.* 105) :



(Fig. 105.)



$$Az\,O^5 + H^8 = Az\,H^3 + 5\,H\,O.$$

A, flacon producteur d'hydrogène;

B, flacon contenant un peu d'acide nitrique fumant;

C, tube, contenant de la mousse de platine qu'on chauffe légèrement.

L'hydrogène passant dans le vase où est l'acide nitrique entraîne des vapeurs de ce corps dans le tube C. Quand le courant a passé quelque temps, il s'échappe de ce tube un jet de vapeur d'eau fortement ammoniacale, qui bleuit avec énergie le papier rouge de tournesol.

Il n'agit pas sur l'oxygène, l'azote, le chlore et le brome.

L'acide azotique, étant un corps peu stable, est décomposé par la plupart des substances avides d'oxygène. Ainsi, les métalloïdes, tels que le soufre, le phosphore, le charbon, se changent en acides sulfurique, phosphorique, carbonique, et l'action est d'autant plus énergique que l'acide est plus voisin de son maximum de concentration, c'est-à-dire qu'il se rapproche plus de l'acide monohydraté.

233. **Action des métaux.** — Les métaux sont attaqués par l'acide azotique, à l'exception de l'or, du platine et des métaux voisins. Diverses circonstances influent sur le phénomène : 1° la température, 2° la concentration de l'acide, 3° la présence de l'acide hypoazotique.

1° Le cuivre, qui est violemment attaqué à la température ordinaire par l'acide azotique moyennement concentré, reste inaltéré dans le même acide refroidi par un mélange de glace et de sel. Le mercure et l'argent ne réagissent sur l'acide azotique à 1,42 que s'il est chauffé.

2° Les métaux sont souvent attaqués moins énergiquement par l'acide azotique monohydraté que par l'acide plus étendu. Ce fait s'explique, dans un certain nombre de cas, parce que les azotates sont insolubles dans l'acide nitrique, concentré; mais il en est d'autres où l'explication reste encore à trouver. Ainsi, l'étain, qui ne fournit pas de nitrate, mais de l'acide stannique sous l'influence de l'acide nitrique, est inattaqué par l'acide fumant, et s'oxyde avec violence quand on ajoute à cet acide la moitié de son volume ou son volume d'eau.

Les phénomènes que présente le fer dans son contact avec l'acide nitrique sont plus singuliers encore. Si l'acide est étendu, la réaction est violente; s'il est concentré, elle est nulle. Quand on essaye d'attaquer par l'acide étendu le fer qui a été mouillé par l'acide fumant, l'action si énergique produite par cet acide devient nulle comme celle de l'acide fumant; on dit alors que ce fer est devenu *passif.* On lui enlève cette passivité en le touchant dans l'acide étendu avec un métal moins oxydable que le fer, tel que le cuivre ou le platine, ou même avec du fer qui n'a pas été rendu passif. On admet qu'il se produit alors une pile dans laquelle le fer est

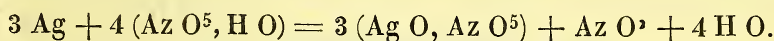
l'élément électro-positif, ce qui détermine son oxydation.

On a donné de ce curieux phénomène un grand nombre d'explications qui ne sont pas les unes et les autres à l'abri d'objections. On a dit notamment que le métal se recouvre dans ce cas d'une pellicule très-mince d'azotate ou d'oxyde qu'il faut détruire pour que l'attaque ait lieu, but qu'on atteint en touchant le métal avec du cuivre par suite de la formation d'un élément de pile. Il est plus vraisemblable que le fait tient à une polarisation de l'oxygène à la surface du métal, parce que la plupart des causes qui déterminent la passivité paraissent produire cet effet, analogue à celui que nous avons signalé dans la préparation de l'hydrogène.

Les métaux, comme l'étain et le zinc, qui décomposent l'eau sous l'influence des acides étendus, sont attaqués par l'acide extrêmement dilué, ce qui n'a pas lieu pour les métaux comme l'argent et le cuivre.

Les produits de la décomposition varient avec l'oxydation plus ou moins facile du métal.

Lorsqu'on attaque l'argent à froid par l'acide nitrique, il se produit de l'acide azoteux; sous l'influence de la chaleur on n'obtient que du bioxyde d'azote. Le mercure s'attaque à froid par l'acide azotique, et donne du bioxyde d'azote pur :



$$3\,Ag + 4\,(Az\,O^5, H\,O) = 3\,(Ag\,O, Az\,O^5) + Az\,O^2 + 4\,H\,O.$$

Le cuivre attaque l'acide nitrique avec une grande énergie; s'il est étendu d'une quantité d'eau suffisante pour que l'action soit très-lente, le bioxyde d'azote est également pur, mais si l'action est rapide, le bioxyde renferme du protoxyde. Les métaux plus oxydables, comme l'étain, le zinc, dégagent un mélange de bioxyde, de protoxyde d'azote, d'azote et même d'ammoniaque. La formation de ce dernier composé s'explique par la décomposition de l'eau, dont l'hydrogène réagit à l'état naissant sur l'azote et sur l'acide azotique, et on s'explique comment il ne se produit pas d'hydrogène. Si l'acide est très-dilué, on n'observe pas de dégagement de gaz.

Quelques gouttes d'acide azotique, introduites dans un appareil producteur d'hydrogène, en ralentissent le dégagement

par suite de l'absorption de l'hydrogène et de sa transformation en ammoniaque qui reste uni à l'acide.

3° La présence de l'acide hypoazotique et de l'acide azoteux dans l'acide nitrique donne à ce dernier une activité plus grande. Il acquiert, dès qu'il en renferme des traces, la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures, de colorer en brun les sels de protoxyde de fer et de réagir sur certains métaux : ainsi le cuivre, qui est inattaqué au-dessous de 20° par l'acide azotique à 1,10 de densité, décompose cet acide dès qu'on y ajoute des traces d'acide hypoazotique ou d'un azotite alcalin.

233 *bis.* **Hydroxylamine.** — Dans l'action de l'acide azotique étendu sur l'étain il se produit, avons-nous dit plus haut, une réaction complexe. On observe notamment la formation d'une substance que l'on obtient mieux en traitant l'éther azotique par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou encore en dirigeant un courant de bioxyde d'azote sur de l'étain arrosé d'acide chlorhydrique, et que l'on appelle l'*hydroxylamine.* Elle se trouve, dans les préparations que nous venons d'indiquer, combinée à l'acide employé, et elle constitue une base très-énergique que l'on peut considérer comme dérivant de l'ammoniaque par la substitution du groupement HO^2 à H, et dont la formule



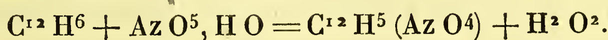
$$Az\,H^3\,O^2 \text{ doit être écrite } Az\left\{\begin{matrix}(H\,O^2)\\ H\\ H\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on traite une solution étendue d'un de ses sels par de l'eau de baryte, on obtient une solution de cette base qui réduit énergiquement le mercure et le cuivre de leurs sels. On n'a pas réussi à l'isoler, parce qu'elle se détruit au contact des alcalis concentrés lorsqu'on veut la retirer de ses sels : il seforme de l'azote, de l'ammoniaque et de l'eau.

234. **Action des matières organiques.** — Les matières organiques sont d'ordinaire vivement attaquées par l'acide azotique. Il en résulte deux sortes de phénomènes : ou bien il y a oxydation, ou bien il se produit une substitution, équivalent à équivalent, de la molécule composée ($Az\,O^4$) à la molécule simple H.

Le premier mode d'action est utilisé pour la préparation de l'acide oxalique, au moyen du sucre ou de l'amidon.

Le second mode d'action est mis à profit aujourd'hui, sur une grande échelle, pour la préparation de la nitrobenzine, au moyen de la benzine. Ce dernier corps, qui a pour formule $C^{12}H^6$, se change par un simple contact avec l'acide nitrique fumant en nitrobenzine $C^{12}H^5(AzO^4)$:



$$C^{12}H^6 + AzO^5, HO = C^{12}H^5(AzO^4) + H^2O^2.$$

Cette substance sert, sous le nom d'essence de mirbane, à remplacer l'essence d'amandes amères, dont elle a l'odeur, et surtout à fabriquer des matières colorantes rouges, violettes et bleues, dont la découverte a fait une révolution dans l'industrie des couleurs.

Le coton-poudre dérive du coton par une substitution analogue. On fabrique cette substance explosive en plongeant pendant quelques instants du coton cardé dans de l'acide fumant, ou mieux dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique qui déshydrate lui-même l'acide nitrique. On le lave ensuite à plusieurs reprises et on le dessèche à l'air.

L'action de l'acide nitrique fumant sur les matières organiques est quelquefois tellement vive qu'elles prennent feu. C'est ce qui arrive, par exemple, quand on verse de l'acide fumant dans l'essence de térébenthine.

Propriété caractéristique. — En résumé, l'acide azotique se comporte de deux matières dans son action sur les corps : ou bien il agit comme acide, ou bien il exerce des actions oxydantes. Ce dernier mode d'action est le plus fréquent, il explique le principal emploi de cet agent, et notamment son rôle dans la fabrication de l'acide sulfurique.

C'est un acide monobasique; ses sels ont pour formule MO, AzO^5.

235. **Moyens de reconnaître l'acide azotique.** — Cette recherche présente une certaine difficulté, parce que l'acide azotique ne forme avec les bases aucun sel insoluble.

1° L'acide nitrique dégage des vapeurs orangées d'acide hypoazotique, quand on le chauffe avec du cuivre dans un tube.

2° Il jaunit la solution d'indigo dans l'acide sulfurique.

3° Il colore en jaune la soie, les tuyaux de plume, etc.

4° Mêlé à l'acide chlorhydrique, il jaunit en dégageant du chlore : la liqueur obtenue dissout l'or ; on la connaît sous le nom d'*eau régale*.

5° Si l'on délaye du sulfate de fer, finement pulvérisé, dans de l'acide sulfurique pur et qu'on y ajoute une goutte d'acide nitrique, il se produit une coloration rose ou brune : cette réaction est d'une sensibilité extrême. On ne doit faire intervenir que de très-petites quantités d'acide nitrique, et éviter que la liqueur s'échauffe, car cette coloration est très-fugace.

Ces réactions servent également à reconnaître les nitrates, mais, dans ce cas, il faut toujours ajouter au mélange un excès d'acide sulfurique, afin de décomposer le nitrate et de mettre en liberté l'acide nitrique.

236. **Composition de l'acide azotique.** — Gay-Lussac détermina, en 1816, le rapport entre l'oxygène et l'azote contenus dans ce composé, par la quantité d'oxygène que le bioxyde d'azote absorbe pour se changer en acide azotique.

On y arrive plus exactement, par les poids, au moyen du procédé suivant.

L'expérience montre que 8 d'oxygène exigent 108 d'argent pour former l'oxyde considéré par les chimistes comme le protoxyde. Donc 108 est l'équivalent de l'argent, et 116 est l'équivalent de son protoxyde.

On dissout un poids connu d'argent (soit 108 pour faciliter la démonstration) dans un excès d'acide azotique. On évapore à siccité, et on pèse l'azotate d'argent après l'avoir fondu.

Son poids est 170 ;

$$170 - 116 = 54.$$

Donc 170 d'azotate contiennent 54 d'azide azotique.

Cet azotate étant *neutre aux réactifs colorés* (49), le rapport entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base est de 5 : 1, et il y a dans les 54 d'acide azotique 40 d'oxygène et 14 d'azote.

Par suite, 54 de cet acide (55) et 14 d'azote (62) sont les équivalents de ces corps.

237. **Composition de l'acide azotique en volume. Équivalent de l'azote en volume.** — Puisque l'équivalent de l'oxygène représente 1 volume de ce gaz, et que l'acide azotique en contient 5 équivalents, l'équivalent de l'acide azotique contient 5 volumes d'oxygène.

On aura le volume d'azote uni à ces 5 volumes par l'application de la formule $V = \frac{P}{D}$.

$$\frac{5}{x} = \frac{40}{14} \times \frac{0,971}{1,105}.$$

$$\text{d'où } x = \frac{5 \times 14 \times 1,105}{40 \times 0,971} = 2.$$

Donc les 5 volumes d'oxygène sont unis à 2 volumes d'azote dans l'acide azotique. Comme l'acide azotique contient 1 équivalent d'azote, cet équivalent représente 2 volumes.

L'instabilité de l'acide azotique ne permet pas de déterminer le volume occupé par l'équivalent de cet acide.

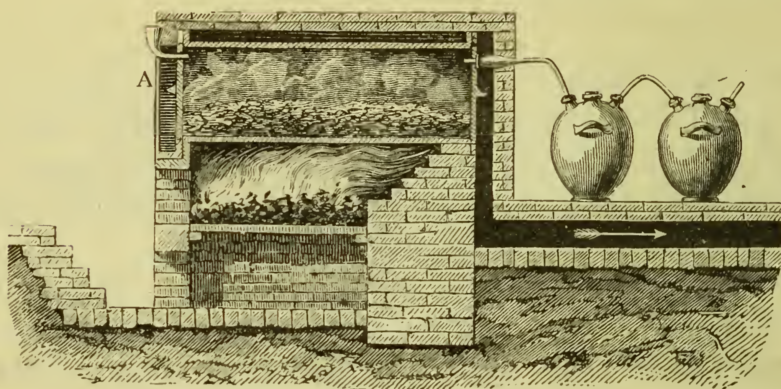
238. **Détermination de la quantité d'eau.** — On pèse un certain poids d'acide dans un ballon taré : soit 10 gr. On y ajoute un grand excès d'oxyde de plomb pur et sec : 100 gr. par exemple, et l'on chauffe très-doucement jusqu'à ce que la matière soit sèche. L'augmentation de poids du ballon indique le poids de l'azotate de plomb et de l'oxyde de plomb en excès.

On en retranche le poids 100 d'oxyde employé, et l'on obtient un nombre qui indique la proportion exacte d'acide anhydre contenu dans les 10 gr. d'acide étendu. Il faut avoir soin de ne pas trop chauffer le ballon, parce que l'azotate de plomb se décompose par la chaleur.

239. **Fabrication de l'acide azotique.** — On s'est servi du nitrate de potasse jusqu'à ces dernières années. On emploie exclusivement aujourd'hui le nitrate de soude, dont le prix est moins élevé. A prix égal, on le préférerait encore, parce que 85 kilogr. de ce sel fournissent 54 kilogr. d'acide nitrique, et qu'il faudrait 101 kilogr. d'azotate de potasse pour en donner le même poids avec une même quantité d'acide sulfurique, qui est de 98 kilogr. On se sert même de l'azotate de soude

pour préparer l'azotate de potasse, qui est nécessaire à la fabrication de la poudre, en le traitant par le chlorure de potassium.

L'appareil le plus employé se compose de cylindres en fonte ayant environ 5 centimètres d'épaisseur, 1 mètre 60 de longueur et 60 centimètres de diamètre. Chacun de ces cylindres est disposé horizontalement sur un foyer particulier. Le fond postérieur A est mobile et percé, à la partie supérieure, d'une ouverture dans laquelle on place un entonnoir recourbé, qui sert à l'introduction de l'acide. On lute le fond avec de l'argile et de la fiente de cheval, lorsqu'on a chargé l'azotate de soude, et l'on verse l'acide (*fig.* 106).

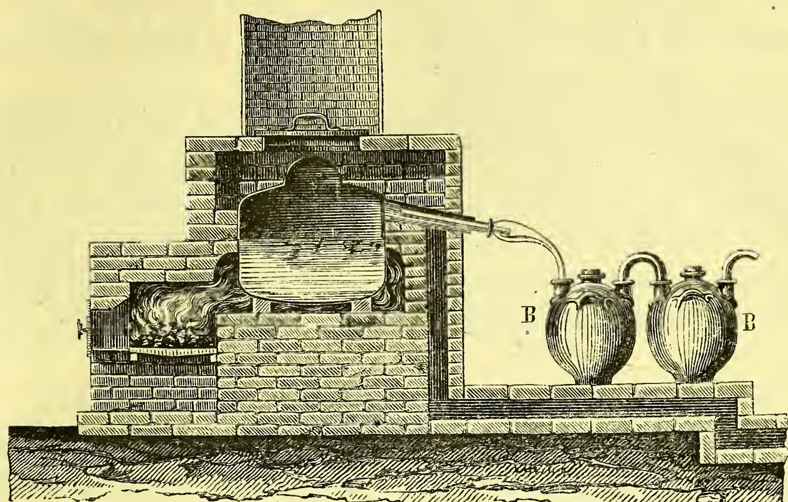


(Fig. 106.)

Les cylindres sont d'ordinaire disposés six par six; ils contiennent 80 à 90 kil. d'azotate de soude.

On remplace quelquefois ces cylindres par des cornues en fonte, qui peuvent contenir 350 kil. d'azotate de soude (*fig.* 107). Une allonge en verre permet de suivre la marche de l'opération. La charge des matières a lieu par le couvercle, qu'on fixe sur la cornue au moyen de lut. Quand l'opération est terminée, on débouche le couvercle et l'on fait des incisions en divers sens dans la masse de sulfate, encore pâteuse; cette matière refroidie se sépare en blocs, qu'on enlève sans difficulté.

Quel que soit le système employé, les vapeurs acides sont recueillies dans une série de bonbonnes B, B, communiquant les unes avec les autres et contenant de l'eau. On a soin que

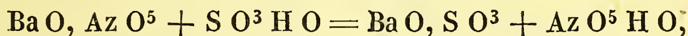


(Fig. 107.)

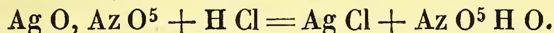
le tube qui amène l'acide ne plonge pas dans cette eau, car il en résulterait une pression considérable, qui amènerait des fuites dans l'appareil.

L'acide azotique du commerce est loin d'être pur ; il contient ordinairement de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et des composés de l'azote moins oxygénés.

240. **Purification de l'acide du commerce.** — Pour purifier cet acide, on le met dans un flacon, et l'on y verse, goutte à goutte, du nitrate de baryte, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et du nitrate d'argent, qui précipite l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent :



$$BaO, AzO^5 + SO^3HO = BaO, SO^3 + AzO^5HO,$$



$$AgO, AzO^5 + HCl = AgCl + AzO^5HO.$$

Quand les deux sels insolubles se sont déposés, ou décante la liqueur limpide dans une cornue, au moyen d'un tube à entonnoir, et on distille après avoir ajouté au liquide un peu de bichromate de potasse. L'acide chromique CrO^3 se change en sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, et il en résulte de l'oxygène, qui, transforme les vapeurs nitreuses en acide nitrique.

Quelquefois on se contente d'enlever l'acide hypoazotique en dirigeant un courant d'acide carbonique sec dans l'acide légèrement chauffé.

On concentre souvent, au moment de s'en servir, l'acide azotique en l'additionnant de son volume d'acide sulfurique qui lui enlève l'excès d'eau.

L'acide azotique peut contenir de l'arsenic qui provient de de l'acide sulfurique. L'action oxydante énergique de l'acide azotique l'aura toujours amené à l'état d'acide arsénique ; dès lors on s'en débarrassera par une distillation ménagée : l'acide arsénique étant fixe restera dans la cornue. Il en est de même de l'iode des nitrates qui forme de l'acide iodique non volatil.

Usages. — La France consomme annuellement plus de 4 500 000 kilog. d'acide azotique, qui sont employés principalement à la fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide oxalique, de l'eau régale, du coton-poudre, dont les photographes tirent un grand parti aujourd'hui sous le nom de collodion, de la nitrobenzine, de l'acide picrique, etc. Les graveurs sur métaux s'en servent sous le nom d'*eau-forte*. On l'utilise pour la dissolution des métaux, et c'est l'agent d'oxydation par excellence.

ACIDE HYPOAZOTIQUE.

SYNONYMES : vapeur nitreuse. Hypoazotide.

$AzO^4 = 46$

$Az =$	30,43....	14....	2^v
$O^4 =$	69,57....	32....	4^v
$AzO^4 =$	100,00	46	4^v

Rôle chimique. — Ce composé se comporte comme un corps simple ; ainsi il remplace l'hydrogène : on exprime ce fait en disant que ce corps est un radical composé.

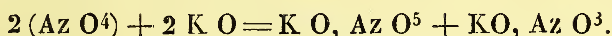
241. **Propriétés physiques.** — Ce corps est liquide, il se solidifie à — 9°. Il est à peine jaunâtre vers — 9°, il brunit vers 0°, et il a une teinte brune foncée quand il approche de son point d'ébullition, qui est à 22°. Cette coloration provient de ce que ce liquide dissout sa propre vapeur en quantités qui croissent avec la température. Sa vapeur, dont la densité

est égale à 1,70, est orangée; c'est elle qui communique une nuance jaune à l'acide nitrique fumant.

Il est dangereux à respirer; il jaunit la peau d'une façon très-intense et la corrode. Il ne se décompose qu'au rouge.

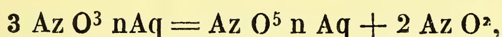
242. **Propriétés chimiques.** — Ce n'est pas un acide distinct, car il se détruit dès qu'on le met en contact avec les bases ou avec l'eau.

Avec les bases, la potasse par exemple, il se change en azotate et en azotite :



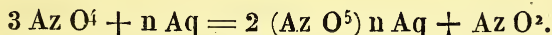
$$2\,(Az\,O^4) + 2\,K\,O = K\,O,\,Az\,O^5 + KO,\,Az\,O^3.$$

Avec l'eau les produits varient suivant la quantité de ce liquide. Si l'on emploie une très-petite quantité d'eau bien froide, et qu'on opère lentement le mélange, on obtient deux couches liquides superposées. Celle du fond est bleue : on admet que c'est de l'acide azoteux. La couche supérieure est verdâtre; elle est constituée par de l'acide azotique tenant en dissolution un peu de bioxyde d'azote. La réaction est donc semblable à la précédente. Si l'on augmente la proportion d'eau, l'acide azoteux se détruit, car la couche bleue disparaît. Il se dégage, dans ce cas, du bioxyde d'azote, et il ne reste dans la liqueur que de l'acide azotique hydraté,



$$3\,Az\,O^3\,nAq = Az\,O^5\,n\,Aq + 2\,Az\,O^2,$$

de telle sorte, qu'un excès d'eau transforme l'acide hypoazotique en bioxyde d'azote et en acide azotique,

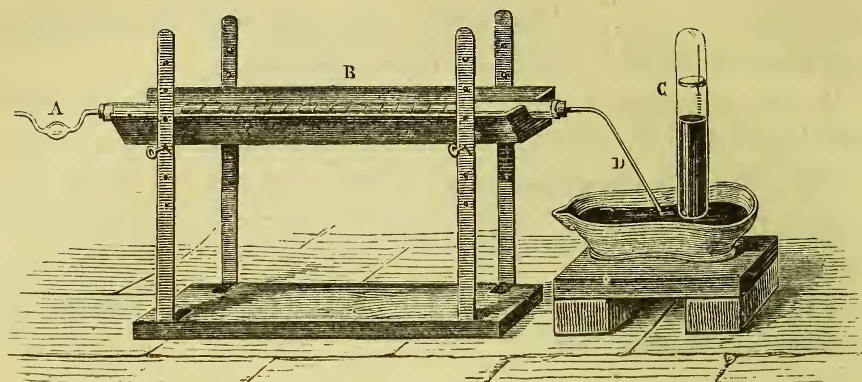


$$3\,Az\,O^4 + n\,Aq = 2\,(Az\,O^5)\,n\,Aq + Az\,O^2.$$

Il se décompose, lorsqu'on le chauffe, en azote et en oxygène, et si cette décomposition a lieu en présence d'un métal oxydable, comme le cuivre, l'oxygène se fixe sur le métal, et l'azote se dégage à l'état de liberté.

243. **Analyse.** — On utilise cette dernière réaction pour l'analyser : on se sert de l'appareil suivant (*fig.* 108).

A, ampoule en verre, pesée vide, puis pesée de nouveau après l'avoir remplie avec 5 ou 6 décigrammes d'acide hypoazotique et l'avoir fermée à la lampe; ses deux pointes sont très-



(Fig. 108.)

effilées; l'une d'elles s'emmanche dans le tube B au moyen d'un caoutchouc.

B, tube en verre vert, entouré d'un clinquant et rempli de cuivre métallique pur.

D, tube à gaz.

C, éprouvette placée sur le mercure et contenant 10 à 15 centimètres cubes de potasse.

Au commencement de l'expérience, le tube A est remplacé par un appareil dégageant de l'acide carbonique. Quand le gaz recueilli sur la cuve à mercure est entièrement absorbable par une solution de potasse, on enlève l'appareil à acide carbonique et on lui substitue l'ampoule A. On porte au rouge le tube B dans toute sa longueur, et après avoir cassé la pointe intérieure du tube A en pressant sur le caoutchouc, on chauffe lentement l'acide hypoazotique pour le vaporiser. L'oxygène se fixe sur le cuivre; l'azote se dégage. Quand tout l'acide est détruit, on adapte l'appareil d'acide carbonique à la pointe extérieure du tube A, et on balaye l'azote resté dans les tubes.

L'acide carbonique se dissout dans la potasse, et l'azote se trouve isolé. On mesure son volume, on lui fait subir les corrections relatives à la température et à la pression (194), et on en déduit son poids.

Le poids de l'oxygène est égal à la différence entre le poids de l'acide employé et le poids de l'azote recueilli.

244. **Équivalent.** — Si l'on rapporte la composition de cet acide à 14 d'azote, équivalent de ce corps simple, on trouve

que ces 14 sont unis à 32 d'oxygène. La formule la plus simple est donc Az O^4.

Nous avons admis 54 pour équivalent de l'acide azotique, et il ne reste pas d'incertitude sur ce point, parce que 54 de cet acide est la quantité qui sature le poids de potasse ou de tout autre protoxyde renfermant 8 d'oxygène. Ici la question n'est pas aussi certaine, car on ne peut combiner l'acide hypoazotique aux bases, et les formules multiples, ou sous-multiples, sont tout aussi admissibles qu'AzO^4. On choisit en général cette formule, parce qu'elle lie ce corps aux autres composés de l'azote par des rapports de formules très-simples.

D'autre part, lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur les matières organiques, il y a, dans la majeure partie des cas, formation d'eau, produite par un équivalent d'oxygène de l'acide azotique et un équivalent d'hydrogène de la matière organique, et substitution du radical Az O^4 à H. Donc, puisque c'est Az O^4 qui remplace H, il est logique de représenter l'acide hypoazotique par la formule Az O^4.

La formule Az^2O^8 rendrait compte de la décomposition de ce corps en Az $O^5 \times$ Az O^3 sous l'influence des bases.

245. **Vérifications. Équivalent de l'acide hypoazotique en volume.** — La considération des densités vérifie les résultats de l'analyse précédente. En effet, si l'on ajoute

la demi-densité de l'azote...	0,486
à la densité de l'oxygène......	1,105
on a le nombre.........	1,591;
et la densité théorique de cet acide est	1,70.

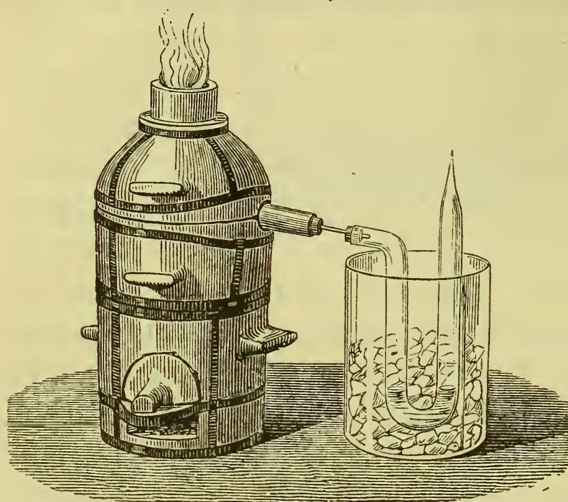
Par conséquent, 1° un volume d'acide hypoazotique contient $\frac{1}{2}$ volume d'azote et un volume d'oxygène (2e *règle de Gay-Lussac*).

2° la formule Az O^4 correspond à 4 volumes, puisque Az $= 2^v$ et O $= 1^v$.

La synthèse de l'acide hypoazotique au moyen du bioxyde d'azote et de l'oxygène, synthèse qui exige 1 volume d'oxygène pour 2 volumes de bioxyde, montre également qu'un vo-

lume d'acide hypoazotique est formée de $\frac{1}{2}$ volume d'azote et de 1 volume d'oxygène.

246. **Préparation de l'acide hypoazotique.** — On prépare l'acide hypoazotique par la calcination de l'azotate de plomb, qu'il faut avoir soin de dessécher parfaitement; la calcination de ce sel s'opère dans une cornue en grès, à laquelle on adapte un tube en U, plongeant dans un vase refroidi avec de la glace et du sel marin (*fig.* 109).



(Fig. 109.)

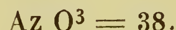
L'oxyde de plomb reste dans la cornue, l'oxygène s'échappe dans l'air, et l'acide hypoazotique se condense dans le tube en U :



$$Pb\,O, Az\,O^5 = Pb\,O + Az\,O^4 + O.$$

Il est difficile, même avec les précautions indiquées plus haut, de l'obtenir anhydre par ce moyen. On y parvient plus sûrement en faisant arriver dans un vase refroidi 2 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène (*M. Peligot*); mais cette opération, en raison de l'appareil qu'elle exige, est assez difficile à exécuter, et on lui préfère d'ordinaire la première.

ACIDE AZOTEUX.



$$Az\,O^3 = 38.$$

Corps extrêmement instable, n'ayant pas été isolé d'une façon assez certaine pour qu'on ait établi ses propriétés.

247. **Préparation** et **propriétés.** — Nous avons indiqué une circonstance dans laquelle on obtient avec l'acide hypoazo-

tique un liquide bleu, qui est en grande partie au moins de l'acide azoteux (239). Ce composé se prépare, avec une pureté plus grande, en faisant arriver dans un tube refroidi un mélange de 4 volumes de bioxyde d'azote et de 1 volume d'oxygène.

Il s'en forme aussi quand on attaque l'amidon et un grand nombre d'autres substances organiques par l'acide azotique.

C'est un liquide de couleur indigo foncé, bouillant au-dessous de — 10°, et se décomposant à la distillation.



$$3\,Az\,O^3 = 2\,Az\,O^2 + Az\,O^5.$$

Il est d'une instabilité telle qu'on n'a pas réussi jusqu'à présent à le recueillir à l'état de pureté.

Les azotites ont une existence moins éphémère que l'acide azoteux. Lorsqu'on fait passer un mélange d'air et d'ammoniaque sur de l'éponge de platine légèrement chauffée, il se forme des fumées blanches qui renferment de l'azotite d'ammoniaque. Quand on agite du cuivre à l'air avec de l'ammoniaque, ce métal s'attaque; la liqueur bleue qui se forme renferme des azotites. Lorsque le phosphore et beaucoup de corps s'oxydent dans l'air humide, on observe la formation d'azotite d'ammoniaque.

On prépare l'azotite de potasse en chauffant l'azotate de potasse jusqu'au point où il dégage des bulles d'oxygène, et en soutenant l'action de cette température tant que le dégagement continue. On obtient alors un mélange d'azotate et d'azotite, que l'on traite par l'alcool pour dissoudre l'azotite de potasse. Cet azotite fournit avec l'azotate d'argent de l'azotate de potasse, qui reste en dissolution, et de l'azotite d'argent, qui se précipite.

Lorsque l'on fait passer un courant de bioxyde d'azote sur du bioxyde de barium légèrement chauffé, la température s'élève, et on obtient de l'azotite de baryte.

Quand on verse un acide sur les azotites il y a dédoublement immédiat en bioxyde d'azote et en acide nitrique.

Les azotites libres ou acidulés se comportent généralement comme des corps oxydants, et nous avons vu que la présence de ces corps dans l'acide nitrique exalte la puissance oxy-

dante de ce dernier. Cependant, l'acide azoteux produit dans certaines circonstances des phénomènes de réduction. Ainsi, l'acide chromique est ramené à l'état de sesquioxyde de chrome, et le permanganate de potasse à l'état de sel de protoxyde, lorsqu'on met ces corps en présence d'un azotite que l'on acidule.

248. **Composition.** — On détermine l'équivalent de l'acide azoteux en calcinant un poids déterminé d'azotite d'argent, qui est un sel anhydre ; 154 parties de ce sel fournissent un résidu de 108 parties d'argent. Comme 108 est l'équivalent de l'argent, ils s'unissent à 8 parties d'oxygène pour former le protoxyde d'argent. Si l'on retranche 116 de 154, il reste 38, qui représentent l'équivalent de l'acide azoteux. Dans les azotites neutres le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base étant de 3 : 1 (52), ces 38 d'acide contiennent 3×8 ou 24 d'oxygène, et par suite 14 d'azote, ou un équivalent.

En conséquence, $AzO^3 = 38$ représente la formule et l'équivalent de l'acide azoteux, et l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène.

L'instabilité de l'acide azoteux ne permet pas de constater le volume d'acide azoteux formé.

BIOXYDE D'AZOTE.

$$Az\,O^2 = 30$$

$Az =$	46,67....	14....	2^v
$O^2 =$	53,33....	16....	2^v
AzO^2	100,00....	30....	4^v

Gaz permanent, très-peu soluble.

Rôle chimique. Il est moins oxydant que le protoxyde d'azote. Il absorbe à froid l'oxygène pour se changer en acide hypoazotique, et alors il se colore en jaune orangé.

Historique. — Ce gaz, entrevu par Hales, a été découvert par Priestley, étudié par Davy et par Gay-Lussac.

Propriétés physiques. — Il est tout à fait incolore. Son odeur et sa saveur ne peuvent être connues, car avant de réa-

gir sur les organes de l'odorat et du goût, il est changé en acide hypoazotique.

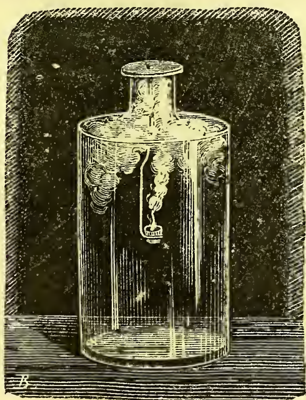
Sa densité est 1,039, ce qui donne 1^{gr}, 343 pour le poids du litre de ce gaz.

L'eau dissout à peine le 20e de son volume ; on ne sera donc pas surpris si nous disons que c'est un gaz permanent.

249. **Propriétés chimiques.** — Sa propriété *caractéristique*, qui constitue presque toute son histoire, est sa grande affinité pour l'oxygène, qui le change immédiatement en acide hypoazotique, reconnaissable à ses vapeurs orangées.

Priestley, qui découvrit cette propriété, en tira de suite parti pour enlever l'oxygène aux mélanges gazeux qu'il étudiait. Avant de la connaître, il absorbait ce gaz au moyen de petits animaux, d'oiseaux, de souris, qu'il abandonnait dans le mélange jusqu'à cessation de la vie.

Action des corps combustibles. — Puisque le bioxyde d'azote a une tendance considérable à s'emparer de l'oxygène, on ne doit pas s'attendre à ce qu'il abandonne facilement celui qu'il contient. En effet, le soufre s'éteint dans le bioxyde d'azote, et le charbon ne brûle dans ce gaz qu'à la condition d'être fortement incandescent. Quant au phosphore, il s'oxyde dans le bioxyde d'azote si on l'enflamme préalablement, et sa combustion dégage une lumière assez vive (*fig.* 110). Le bore amorphe devient incandescent lorsqu'on le chauffe dans un courant de bioxyde d'azote. Le potassium et le sodium brûlent dans ce gaz à une température qui n'est pas très-haute. Le fer décompose le bioxyde d'azote au rouge.



(Fig. 110.)

Lorsqu'on mélange de l'hydrogène à du bioxyde d'azote dans une éprouvette, et qu'on en approche une allumette enflammée, le gaz brûle avec explosion. Si l'on agite du sulfure de carbone avec du bioxyde d'azote et qu'on mette le feu au mélange, il brûle avec une extrême rapidité en produisant une

magnifique flamme bleue violacée, dont on a tiré parti pour opérer diverses réactions chimiques, et notamment pour combiner le chlore et l'hydrogène lorsque la lumière solaire fait défaut.

La réduction du bioxyde d'azote par les corps combustibles peut être partielle. Ainsi, lorsqu'on fait macérer ce gaz avec du zinc, du fer mouillés, on obtient du protoxyde d'azote. Ce dernier gaz se produit encore lorsque l'on met en contact le bioxyde d'azote avec des sulfures, des sulfites, ou du protochlorure d'étain.

250. **Action de l'acide azotique.** — Le bioxyde d'azote réagit sur l'acide azotique concentré et en absorbe de grandes quantités. Le produit de la réaction est de l'acide hypoazotique, dont la formation est mise en évidence par la teinte brune que prend la liqueur,

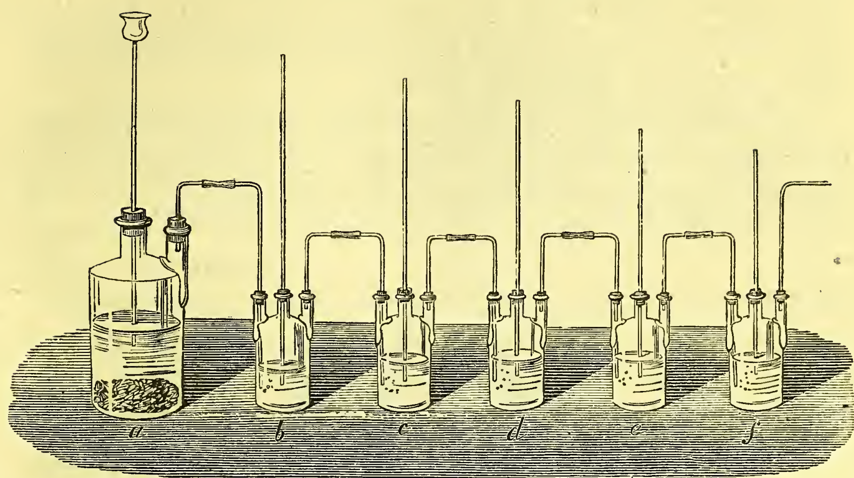


$$Az\,O^2 + 2\,Az\,O^5 = 3\,Az\,O^4.$$

Si l'on emploie de l'acide moins concentré, l'eau intervient, décompose l'acide hypoazotique en proportion plus ou moins grande, suivant la concentration de l'acide, et l'on obtient des couleurs variant entre le brun de l'acide hypoazotique et le bleu de l'acide azoteux. Si l'acide est suffisamment dilué, le bioxyde d'azote n'est plus absorbé, et la liqueur reste incolore.

Pour réaliser cette expérience, on met un flacon producteur de bioxyde d'azote *a* en communication avec cinq flacons placés bout à bout (*fig.* 111). Cet appareil se nomme *appareil de Woolf* ou *de Woulf*. On place de l'acide monohydraté dans le premier de ces flacons, cet acide devient brun; on met dans le second, de l'acide ayant une densité égale à 1,42, qui se colore en jaune; dans le troisième, de l'acide à 1,35, qui prend une teinte verte; dans le quatrième, de l'acide à 1,25, qui se colore en bleu clair; et dans le dernier, de l'acide à 1,15, qui reste incolore.

251. **Action du chlore.** — Le chlore peut s'unir directement au bioxyde d'azote : 1 volume de chlore absorbe 2 volumes d'oxyde. Le bioxyde d'azote se comporte donc comme l'hydrogène et comme les corps simples : il s'unit au chlore. On nomme *radicaux composés* les substances composées qui peu-



(Fig. 111.)

vent remplacer les corps simples ; c'est en raison de cette circonstance que l'on donne quelquefois le nom de *chlorure de nitrosyle* à cette substance. On obtient ce chlorure dans diverses circonstances, et il forme notamment un des produits de décomposition de l'eau régale ; c'est un gaz orangé, condensable en un liquide rouge, fumant, bouillant à — 5°. Ce chlorure est soluble dans l'eau et décomposé par les alcalis avec lesquels il donne un chlorure et un azotite.

On trouve encore parmi les produits de décomposition de l'eau régale un autre corps, dont la formule est AzO^2Cl^2. C'est un liquide rouge, fumant à l'air, bouillant à — 7° en donnant un gaz jaune citron. Les alcalis décomposent ce corps en fournissant du chlorure, de l'azotite et de l'azotate.

252. **Moyen de reconnaître ce gaz.** — On doit à M. Peligot un moyen commode de reconnaître et d'absorber le bioxyde d'azote. Ce gaz est immédiatement dissous quand on l'agite avec une solution de sulfate de protoxyde de fer, et celle-ci prend une coloration brune très-foncée. Il se forme dans ce cas une véritable combinaison, qui est détruite par une faible élévation de température ; deux équivalents de sulfate de protoxyde de fer s'unissent à un équivalent de bioxyde d'azote.

253. **Composition.** — L'analyse du bioxyde d'azote peut s'o-

pérer dans l'eudiomètre au moyen de l'hydrogène, mais il est plus simple de l'exécuter en absorbant l'oxygène par le potassium, ou par le sulfure de barium.

On fait passer dans une cloche courbe, placée sur le mercure, un volume connu de bioxyde d'azote, puis un fragment de sulfure de barium, et on chauffe ce dernier (*fig.* 112).



(Fig. 112.)

Le volume du gaz se réduit à moitié, et le résidu est de l'azote : le bioxyde d'azote contient donc la moitié de son volume d'azote. Pour fixer la quantité d'oxygène à laquelle le demi-volume d'azote était uni, il suffit de retrancher du poids d'un volume de bioxyde d'azote, c'est-à-dire de sa densité, le poids d'un demi-volume d'azote, ou sa demi-densité :

Un volume de bioxyde d'azote pèse.	1,039
Un demi-volume d'azote pèse......	0,485
La différence.........	0,554

représente la demi-densité de l'oxygène.

254. **Équivalent.** — Il résulte de cette analyse qu'un volume de bioxyde d'azote est formé d'un demi-volume d'azote et d'un demi-volume d'oxygène, unis sans condensation (2e *règle de Gay-Lussac*).

Rapportons la composition de cet oxyde à l'équivalent de l'azote, à 2 volumes d'azote (189) : ces deux volumes y sont unis à 2 volumes d'oxygène, c'est-à-dire à 2 équivalents d'oxygène, et forment 4 volumes du composé. Donc :

1° La formule de cet oxyde est $Az\,O^2$,

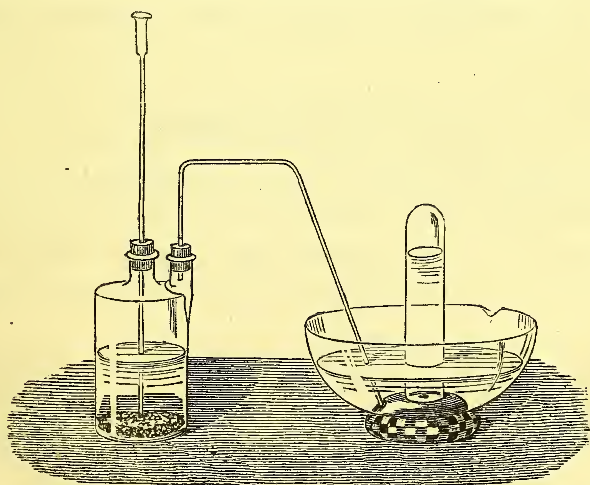
2° Cette formule représente 4 volumes,

3° L'équivalant du bioxyde d'azote est $30 = 14 + 16$.

Il est rationnel de représenter ce corps par la formule $Az\,O^2 = 30$, parce que c'est le poids de cette substance qui s'unit à l'équivalent du chlore, et qui, par conséquent, remplace 1 d'hydrogène.

Préparation. — On préparerait le bioxyde d'azote à l'état de pureté parfaite en attaquant l'argent ou le mercure par l'acide azotique, mais on ne se sert pas de ces métaux, à cause de leur prix élevé. On emploie le cuivre : ce métal donne du bioxyde d'azote privé de protoxyde d'azote si la réaction s'opère à une basse température.

L'appareil est celui qui sert à la préparation de l'hydrogène. On met 20^{gr} à 30^{gr} de tournure de cuivre dans le flacon, et on le remplit d'eau à moitié ; on place ce vase dans une terrine pleine d'eau, qui n'est pas représentée dans la figure, et on verse peu à peu de l'acide azotique par le tube à entonnoir. Il est important que la température ne s'élève par au-dessus de 40°, sans quoi le gaz serait mélangé d'azote. Il paraît qu'à une température très-basse, au-dessous de — 10°, le bioxyde d'azote renferme une petite quantité de protoxyde (*fig.* 113).



(Fig. 113.)

Au commencement, l'atmosphère du flacon se colore en jaune, et une absorption partielle, qui fait remonter le liquide dans le tube abducteur, se déclare. Ces phénomènes sont dus à la réaction du bioxyde d'azote sur l'oxygène de l'air, réaction qui donne naissance à de l'acide hypoazotique, qui disparaît dans l'eau acide :



$$Az\,O^2 + O^2 = Az\,O^4.$$

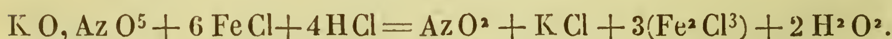
Dès que tout l'oxygène est absorbé, le dégagement du bioxyde a lieu :



$$3\,Cu + 4\,(Az\,O^5, H\,O) = 3\,(Cu\,O, Az\,O^5) + Az\,O^2 + 2\,H^2\,O^2.$$

La liqueur bleuit par suite de la formation de l'azotate de cuivre qui reste dans le flacon. Si l'on voulait obtenir ce sel cristallisé, il suffirait d'évaporer la liqueur.

On obtient encore du bioxyde d'azote pur en chauffant dans un ballon de l'azotate de potasse avec une dissolution de protochlorure de fer dans l'acide chlorhydrique. Ce procédé est très-rarement employé ; la réaction s'exprime par l'égalité :



$$K\,O, Az\,O^5 + 6\,Fe\,Cl + 4\,H\,Cl = Az\,O^2 + K\,Cl + 3(Fe^2\,Cl^3) + 2\,H^2\,O^2.$$

D'après M. Berthelot, la seule manière d'obtenir le bioxyde d'azote à l'état de pureté parfaite serait de faire réagir l'acide azotique sur une solution bouillante de sulfate de protoxyde de fer.

PROTOXYDE D'AZOTE.

SYNONYMES : Gaz nitreux déphlogistiqué. Gaz hilarant. Gaz du paradis.



$$Az\,O = 22.$$

Az =	63,67....	14....	2vol
O =	36,33....	8....	1v
Az O =	100,00	22	2v

Gaz liquéfiable et solidifiable, anesthésique ; il est très-comburant.

Historique. — Il a été découvert par Priestley ; la con-

naissance de ses propriétés principales est due à Berthollet et à Davy.

Propriétés physiques. — Il est incolore et inodore. Sa saveur est faiblement sucrée, sa densité est 1,527, ce qui donne 1gr,974 pour le poids du litre. Il est notablement soluble dans l'eau, qui en prend son volume à la température de 5° ; l'alcool en dissout 4 fois plus environ; l'éther et les huiles le dissolvent un peu.

255. **Liquéfaction.** — Il n'est pas permanent. Faraday a montré qu'il se liquéfie, à la température de 0°, sous une pression de 30 atmosphères.

M. Natterer en prépara le premier de grandes quantités, et aujourd'hui cette liquéfaction s'opère facilement dans un appareil que M. Barthélemy Bianchi a construit d'après les conseils de M. Dumas (*fig.* 114).

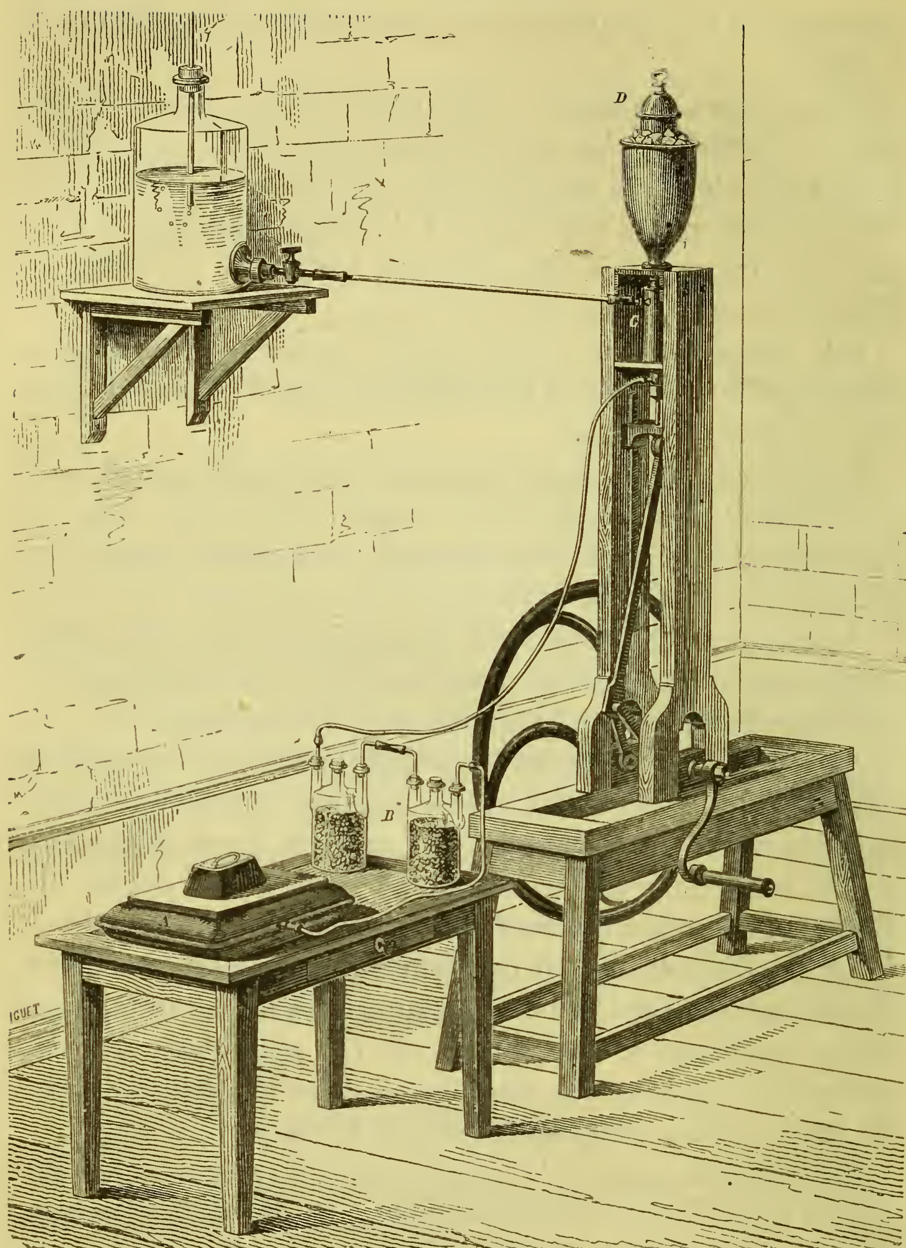
A, sac en caoutchouc rempli de protoxyde d'azote. On chasse ce gaz, par compression, dans des flacons B renfermant du chlorure de calcium, pour terminer la dessiccation.

C, enveloppe d'un corps de pompe en fer, où se meut un piston qui foule le gaz dans le réservoir D, en fer forgé, revêtu intérieurement de cuivre. Ce vase, qui a la forme d'une bouteille, est réuni au corps de pompe par un fort pas de vis; il peut résister à une pression de 700 atmosphères.

La tige du piston reçoit un mouvement rectiligne au moyen d'une manivelle et d'un excentrique. Le piston, en montant, foule le gaz dans le réservoir D, qui est séparé du corps de pompe par une soupape sphérique, à ressort, s'ouvrant de bas en haut. Lorsque le piston descend, la soupape se ferme.

Quand on comprime le gaz, le corps de pompe et le réservoir s'échauffent considérablement; on refroidit le premier par un courant d'eau froide, qui arrive dans l'enveloppe C, et le second par de la glace placée dans le vase où est ce réservoir.

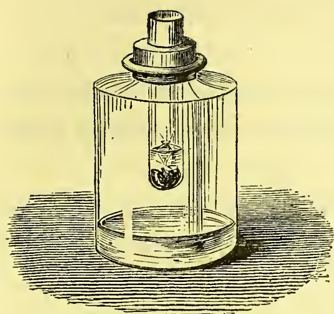
Quand le gaz est liquéfié, on dévisse le réservoir, et lorsqu'on veut en retirer du protoxyde liquide, il suffit de renverser la bouteille et de desserrer la vis d'acier qui, dans la position de la figure, est tout à fait au sommet de l'appareil; le liquide s'é-



(Fig. 114.)

chappe par un petit tube latéral, qu'on ne voit pas dans le dessin.

256. **Propriétés du protoxyde d'azote liquide.** — C'est un liquide transparent, très-mobile, qui bout à — 88°. Si on le place dans le vide, il se solidifie sous forme de flocons neigeux, dont la température est plus basse que — 100°.



(Fig. 115.)

Il congèle immédiatement l'eau et le mercure. Le mercure solide constitue un métal blanc gris, qui s'écrase, comme du plomb, sous le marteau (*fig.* 115).

Un charbon allumé sautille à la surface du protoxyde d'azote liquide et brûle avec une extrême énergie. Dans les cours on fait d'habitude tomber le charbon dans le tube qui contient le mercure congelé sous une couche de protoxyde d'azote, de sorte qu'on a une température extrêmement basse dans le fond du vase, et le rouge le plus vif à quelques centimètres plus haut.

Le protoxyde d'azote liquide, projeté dans une capsule portée au rouge, se caléfie, et s'évapore avec lenteur. Si l'on place dans ce liquide une petite boule en verre pleine de mercure, ce métal se congèle aussitôt.

257. **Action sur l'organisme.** — En 1799, H. Davy, ayant respiré du protoxyde d'azote, s'endormit et éprouva une sorte d'ivresse, accompagnée de sensations agréables. Le compte rendu qu'il en fit encouragea des essais de ce genre. Des clubs se formèrent, dans lesquels on répéta ces expériences ; de là viennent les noms de *gaz hilarant, gaz du paradis*.

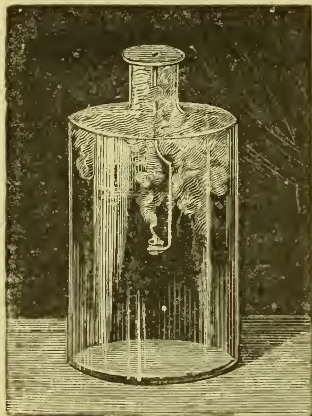
Quelques expérimentateurs ont éprouvé des effets fâcheux de l'inhalation de ce gaz. On attribue ces accidents à l'acide hypoazotique que renferme le protoxyde d'azote mal préparé, ou au chlore dont il est souillé lorsque le nitrate d'ammoniaque, dont on a fait usage pour le préparer, contient du chlorhydrate d'ammoniaque.

D'après MM. Jolyet et Blanche, le protoxyde d'azote serait sans action sur l'économie, et l'anesthésie qu'on observe et que certains praticiens utilisent dans la petite chirurgie, pour l'arrachage des dents, par exemple, ne résulte pas d'une action spéciale du protoxyde d'azote, mais doit être attribuée au manque d'air et par suite à un commencement d'asphyxie. Ce fait pourrait donc expliquer les accidents signalés plus

haut et devrait amener à cesser son emploi dans l'art du chirurgien.

258. **Propriétés chimiques.** — Sa propriété saillante est d'entretenir la combustion avec une intensité presque comparable à celle de l'oxygène.

Une bougie présentant encore quelques points en ignition se rallume avec vivacité dans ce gaz, et brûle avec éclat. Un charbon allumé dans l'air continue à brûler avec incandescence dans le protoxyde d'azote. Du phosphore préalablement enflammé s'y oxyde avec une lueur éblouissante, comparable à celle qu'il développe dans l'oxygène (*fig.* 116).



(Fig. 116.)

Il faut que la température de la combustion soit assez élevée pour décomposer le gaz et pour mettre son oxygène en liberté; car le soufre faiblement embrasé s'y éteint, tandis qu'il y brûle s'il a été fortement chauffé d'abord.

Une bougie enflammée qu'on plonge dans un mélange de ce gaz et d'hydrogène y détermine une vive explosion, due à la formation de l'eau. Le potassium, le sodium, le fer et les métaux en général brûlent dans ce gaz lorsqu'on les a portés à une température convenable. L'azote dans toutes ces combustions se retrouve, après l'expérience, à l'état de liberté.

Le protoxyde d'azote est dès lors un agent comburant plus énergique que le bioxyde d'azote: cependant, il contient une quantité d'oxygène qui n'est que la moitié de celle que renferme ce dernier gaz. Il faut attribuer ce phénomène à ce que le protoxyde d'azote est loin d'avoir pour l'oxygène l'affinité du bioxyde. En effet, ce dernier absorbe à la température ordinaire 2 équivalents d'oxygène pour former des vapeurs orangées d'acide hypoazotique, tandis que rien de pareil ne se passe avec le protoxyde d'azote. Cette différence fournit un moyen facile de reconnaître ces deux gaz.

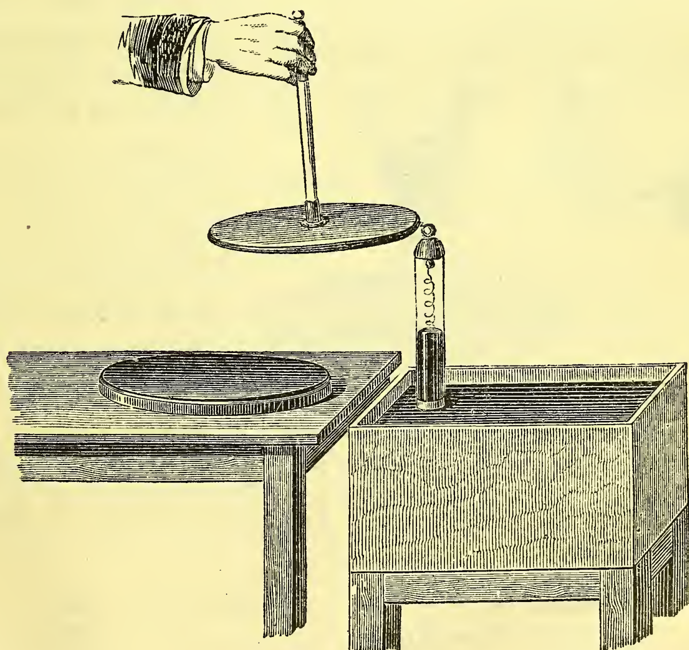
259. On distinguerait facilement l'oxygène du protoxyde d'azote en faisant passer quelques bulles du gaz dans du bioxyde d'azote. L'oxygène fournirait des vapeurs orangées ; la couleur ne changerait pas avec le protoxyde d'azote.

260. **Composition.** Deux moyens très-commodes permettent de la déterminer : 1° la combustion de l'oxygène dans l'eudiomètre, 2° l'absorption de cet oxygène par certains corps, tels que le potassium, le sodium, ou le sulfure de barium. Ce dernier doit être préféré, parce que les métaux alcalins absorbent également un peu d'azote.

La solubilité du protoxyde d'azote dans l'eau oblige à recourir à l'eudiomètre à mercure (*fig.* 117). On introduit dans cet appareil :

100	volumes	de protoxyde et
100	»	d'hydrogène
200	»	avant la réaction.

On fait passer l'étincelle, le volume restant est de 100.



(Fig. 117.)

Ces 100 volumes sont de l'azote pur. Donc le protoxyde d'azote contient un volume d'azote égal au sien. Comme l'hydrogène s'unit à la moitié de son volume d'oxygène pour former de l'eau, et que les 100 volumes d'hydrogène employés ont été nécessaires et suffisants (puisqu'il ne reste que de l'azote), on en conclut que le protoxyde d'azote renferme la moitié de son volume d'oxygène.

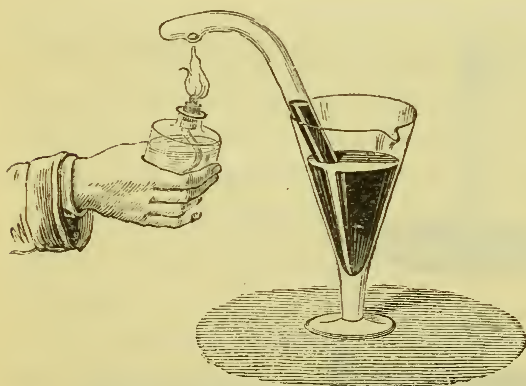
261. **Vérification.** — La considération des densités de ces corps confirme cette analyse, car la densité du protoxyde d'azote égale la somme de la densité de l'azote et de la demi-densité de l'oxygène. En effet,

la densité de l'azote est...........	0,971
la demi-densité de l'oxygène est...	0.556
	1,527

La densité théorique du protoxyde d'azote est 1,527.

Le second moyen d'analyse conduit au même résultat (*fig.* 118).

On fait passer 100 volumes de protoxyde d'azote dans une cloche courbe remplie de mercure, et l'on introduit un fragment de sulfure de barium dans la petite cavité ménagée près de son extrémité fermée. On chauffe; l'oxygène est absorbé et l'azote reste. Son volume est égal à 100 : donc le protoxyde d'azote contient un volume d'azote égal au sien.



(Fig. 118.)

Pour déterminer la quantité d'oxygène, il suffit de retrancher du poids de 1 volume de protoxyde d'azote le poids de 1 volume d'azote.

1 volume de protoxyde d'azote pèse....	1,527
1 volume d'azote pèse................	0,971
	0,556

La différence 0,556 est le poids d'un demi-volume d'oxygène.

Équivalent. — Il résulte de ces analyses que, 1 volume de protoxyde d'azote contient 1 volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène (1re *règle de Gay-Lussac*).

Rapportons la composition de cet oxyde à l'équivalent de l'azote, 2 volumes : 2 volumes d'azote sont unis à 1 volume d'oxygène, c'est-à-dire à 1 équivalent, et forment 2 volumes du composé. Donc :

1° La formule de cet oxyde est Az O.

2° Cette formule représente 2 volumes.

3° L'équivalent de ce composé est 22 = 14 Az + 8 O.

Le protoxyde d'azote étant neutre, nous n'avons pas de moyen de déterminer si 22 est l'équivalent de ce composé, plutôt que 44,66, etc.; ou, ce qui revient au même, si la formule est Az O, $Az^2 O^2$, $Az^3 O^3$, etc., Az O est la formule la plus simple, et celle qui convient au premier degré d'oxydation.

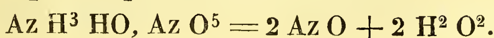
262. **Préparation.** — Nous avons vu que les métaux très-oxydables, tels que l'étain, le zinc et le fer, fournissent, sous l'influence de l'acide azotique, un mélange de bioxyde et de protoxyde d'azote. Ce mélange gazeux, abandonné en présence du fer et de l'eau, se transforme en protoxyde d'azote presque pur.

On obtient encore du protoxyde d'azote lorsque le protochlorure d'étain, les sulfures et les sulfites sont abandonnés au contact du bioxyde d'azote.

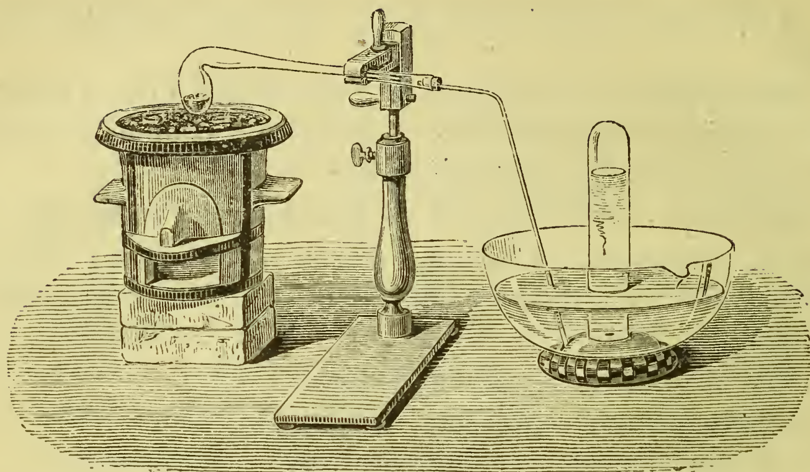
Ces moyens de préparation ne sont jamais employés. On a toujours recours à l'action de la chaleur sur l'azotate d'ammoniaque, qui produit rapidement du protoxyde d'azote très-pur (*fig.* 119).

L'appareil se compose d'une cornue en verre, dans laquelle on place 20 à 30 grammes de ce sel, et d'un tube abducteur. La température doit être maintenue entre 170° et 250°; au-dessus de ce dernier point il se forme de l'azote, de l'oxygène et de l'acide hypoazotique.

La réaction qui se passe est la suivante :



$$Az\,H^3\,HO,\,Az\,O^5 = 2\,Az\,O + 2\,H^2\,O^2.$$



(Fig. 119.)

Comme les deux corps produits sont volatils, il ne reste rien dans la cornue quand l'opération est conduite jusqu'à son terme. Il est rare qu'il en soit ainsi, car il se forme en général dans les réactions un corps *fixe* qui reste dans le vase chauffé, et que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *caput mortuum*.

Si l'azotate d'ammoniaque contient du chlorhydrate, le gaz est mélangé de chlore et d'azote.

RÉCAPITULATION.

263. L'équivalent de l'oxygène en poids est 8 (53).

Rapportons la composition du protoxyde d'azote à ce poids 8 d'oxygène, nous aurons :

1° Protoxyde....	Azote......	14
	Oxygène....	8
		22

Rapportons la composition des quatre autres oxydes à ce poids 14 d'azote, il vient :

2° Bioxyde d'azote....	Az ...	14
	O....	16 = 2 × 8
		30

3° Acide azoteux...... Az... 14
O^3.... 24 = 3 × 8
38

4° Acide hypoazotique. Az... 14
O^4.... 32 = 4 × 8
46

5° Acide azotique..... Az... 14
O^5... 40 = 5 × 8
54

Ces résultats montrent que si on rapporte les quatre derniers composés oxygénés de l'azote au poids 14 d'azote, qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde d'azote, on a pour eux tous la composition la plus simple possible.

Cette raison et d'autres que nous avons énoncées (189) ont conduit les chimistes à prendre 14 pour équivalent en poids de l'azote.

Alors ces cinq composés ont les formules et les équivalents suivants :

1° Protoxyde.

Formule, Az O.
Équivalent, 22 = { Az — 14 ; O — 8 } 22

2° Bioxyde.

Formule, Az O^2.
Equivalent, 33 = { Az — 14 ; O^2 — 16 } 30

3° Acide azoteux.

Formule, Az O^3.
Équivalent, 38 = { Az — 14 ; O^3 — 24 } 38

4° Acide hypoazotique.

Formule, $Az\,O^4$.

Équivalent, 46 = $\left\{\begin{array}{l} Az - 14 \\ O^4 - \underline{32} \\ 46 \end{array}\right.$

5° Acide azotique.

Formule, $Az\,O^5$.

Équivalent, 54 = $\left\{\begin{array}{l} Az - 14 \\ O^5 - \underline{40} \\ 54 \end{array}\right.$

Le même mode de raisonner montrerait que si on rapporte la composition de ces corps à 2 volumes d'azote, qui s'unissent à 1 volume d'oxygène pour former le protoxyde d'azote, les volumes d'oxygène qui entrent dans ces cinq composés sont le plus simples possible, car ils sont représentés par les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

On a en effet :

1°. 2^v Az + 1^v O constituent 2^v protoxyde d'azote (1re *règle de Gay-Lussac*).
2°. 2^v Az + 2^v O — 4^v bioxyde d'azote (2e *règle de Gay-Lussac*).
3°. 2^v Az + 3^v O constituent un volume inconnu d'acide azoteux.
4°. 2^v Az + 4^v O — 4 volumes d'acide hypoazotique (1re *règle de Gay-Lussac*).
5°. 2^v Az + 5^v O — un volume inconnu d'acide azotique.

Les formules $Az\,O^5$, $Az\,O^3$ et les poids 54 et 38 (équivalents correspondants) sont les formules et les équivalents vrais de l'acide azotique et de l'acide azoteux, parce que ce sont les quantités.

54 d'acide azotique,
58 d'acide azoteux,

qui forment des sels neutres avec

47 de potasse,
31 de soude,
116 d'oxyde d'argent, etc.

Les formules

$$Az\,O^2 = 30$$
$$Az\,O^4 = 46$$

se justifient par ce fait que ce sont les quantités 30 et 46 de ces corps qui remplacent 1 d'hydrogène.

Quant au protoxyde d'azote, nous n'avons pas de raison décisive pour lui donner la formule Az O plutôt que les formules Az^2O^2, $Az^3\,O^3$, et nous renvoyons aux considérations développées plus haut.

263 *bis.* — **Détermination des densités au moyen des équivalents.**

Les formules suivantes, s'appliquant aux trois modes de condensation ordinaires, permettent de déduire la densité de vapeur, par rapport à l'hydrogène $H = 1 = 2^v$ de la connaissance des équivalents en poids et en volumes.

1° Soit l'azote :

$$Az = 14 = 2^v.$$

En appliquant la formule $P = VD$ à l'azote, et en divisant par la même formule appliquée à l'hydrogène, on a :

$$\frac{14}{1} = \frac{2\,D}{2\,D'}$$

d'où :

$$2\,D = 2\,D' \times 14$$

et comme la densité de l'hydrogène D' est l'unité, il en résulte :

$$2\,D = 2 \times 14$$

et

$$D = 14$$

2° Soit l'oxygène :

$$O = 8 = 1^v$$

On a :

$$\frac{8}{1} = \frac{D}{2}$$

d'où :

$$D = 2 \times 8 = 16$$

3° Soit le bioxyde d'azote :

$$Az\ O^2 = 30 = 4^v$$

On a :

$$\frac{30}{1} = \frac{4\ D}{2}$$

d'où :

$$4\ D = 2 \times 30$$

$$D = \frac{30}{2} = 15$$

En résumé :

1° Quand l'équivalent en volume du gaz considéré est égal à celui de l'hydrogène, sa densité est égale à son équivalent pondéral.

2° Quand l'équivalent en volume du gaz est moitié de celui de l'hydrogène, sa densité est le double de son équivalent pondéral.

Quand l'équivalent en volume du gaz est le double de celui de l'hydrogène, sa densité est la moitié de son équivalent pondéral.

3° On aura ainsi la densité par rapport à 1 d'hydrogène. Si l'on voulait connaître cette densité par rapport à l'aire, on multiplierait par 0,069 le nombre trouvé par l'équation précédente.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DE L'AZOTE.

AMMONIAQUE.

Synonymes : alcali volatil. Alcali fluor.

$$Az\ H^3 = 17$$

$Az =$	82,36....	14....	2^v
$H^3 =$	17,64....	4....	6^v
$Az\ H^3 =$	100,00	17	4^v

Propriétés caractéristiques. — Très-alcalin et très-volatil. Gaz liquéfiable à — 40°, solidifiable à — 80°.

Historique. — Les anciens chimistes confondaient ce corps avec le carbonate d'ammoniaque ; Black les distingua. Priest-

ley fit voir que l'ammoniaque renferme de l'azote et de l'hydrogène. Berthollet et son fils déterminèrent sa composition.

État naturel. — On trouve de petites quantités d'ammoniaque dans l'eau de la pluie, et par conséquent dans l'air. Cette ammoniaque est à l'état de carbonate, d'azotite et d'azotate. On rencontra des sels ammoniacaux dans beaucoup de liquides végétaux et animaux. On trouve du sulfate et du chlorhydrate d'ammoniaque dans le sol des contrées volcaniques. Les ocres et les argiles en contiennent. Il y en a dans la plupart des eaux, enfin on trouve dans certains pays des dépôts considérables d'excréments d'oiseaux, connus sous le nom de *guano,* qui renferment beaucoup d'ammoniaque.

264. **Circonstances dans lesquelles l'azote et l'hydrogène se combinent ordinairement.** — L'azote et l'hydrogène ne s'unissent pas directement dans les conditions ordinaires.

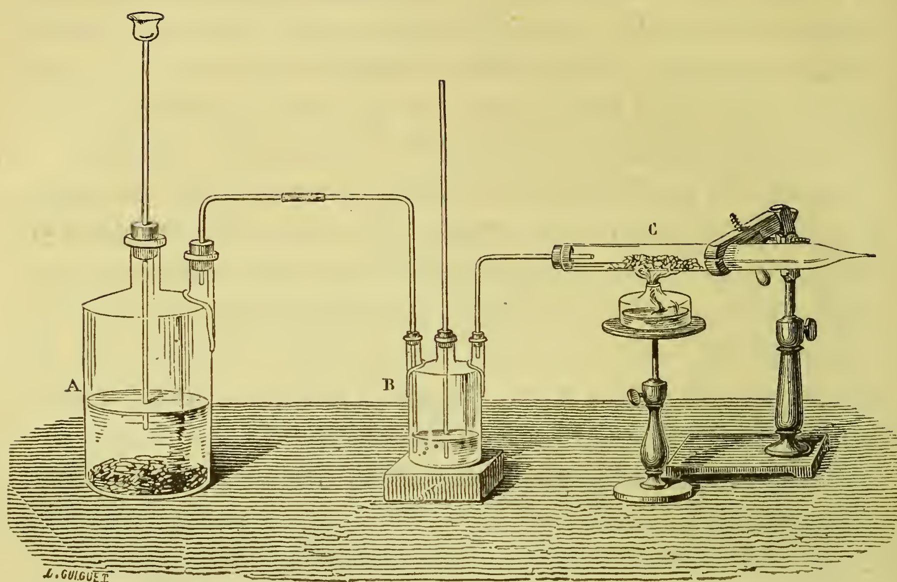
1° Il se forme cependant de l'ammoniaque lorsqu'on fait passer des étincelles électriques à travers un mélange des deux gaz, mais les quantités produites sont toujours extrêmement faibles.

2° L'union de ces gaz s'opère mieux lorsqu'ils se rencontrent à l'état naissant. L'oxydation des métaux nous en fournit un exemple saillant; quand du fer se rouille au contact de l'air humide, par suite de la décomposition de l'eau, l'hydrogène de cette eau se rencontre à l'état naissant avec l'azote de l'air dissous dans l'eau, et forme de l'ammoniaque. En effet, lorsqu'on chauffe de la rouille dans un tube où l'on suspend un papier de tournesol rouge humide, ce papier bleuit bientôt.

3° Quand on attaque du fer ou du zinc par l'acide azotique étendu, l'oxydation du métal s'opère à la fois par l'oxygène de l'eau et par l'oxygène de l'acide azotique : l'hydrogène de l'eau et l'azote de l'acide azotique, se rencontrant à l'état naissant, forment de l'ammoniaque.

4° On obtient aussi ce corps lorsqu'on dirige de l'hydrogène mêlé de vapeurs nitreuses sur de la mousse de platine (*fig.* 120).

5° Certaines matières organiques, et surtout les matières animales, sont azotées. Lorsque ces substances éprouvent l'altération connue sous le nom de *putréfaction*, le carbone se



(Fig. 120.)

change en acide carbonique, l'hydrogène fournit de l'eau, et l'azote donne de l'ammoniaque qui s'unit à l'acide carbonique pour former du carbonate d'ammoniaque.

Tels sont les produits, d'une extrême simplicité, dans lesquels se résolvent les matériaux si complexes de l'organisation végétale et animale. Ces produits, une fois régénérés, sont de nouveau absorbés par les végétaux, qui fixent le carbone, l'azote et l'hydrogène, et rendent à l'air l'oxygène nécessaire à la respiration des animaux. Si l'on réfléchit que les végétaux servent eux-mêmes à l'alimentation des animaux, on voit, en résumé, qu'avec ces quatre élements, carbone, oxygène, hydrogène, azote, qui s'associent et qui se séparent, tous les phénomènes vitaux se passent dans la nature avec une régularité parfaite, sans que l'harmonie en éprouve le plus léger trouble.

L'agriculteur doit dès lors recueillir tous les matériaux qui se putréfient dans son exploitation, et les employer pour la fumure de ses terres, puisque, dans leur destruction, ils produisent les agents fertilisants. — Au premier rang de ces matières, il faut citer l'urine, qui renferme une proportion

considérable d'une substance, nommée *urée,* qui se change à l'air en carbonate d'ammoniaque.

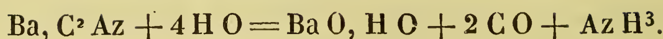
Si l'agriculteur abandonne le fumier à lui-même, le carbonate d'ammoniaque s'évapore dans l'air. Entraîné par les vents, il va féconder d'autres terres, tandis que si on ajoute du plâtre, celui-ci décompose le carbonate d'ammoniaque et fournit du sulfate d'ammoniaque, peu volatil, qui reste dans le fumier. Non-seulement il est rare de voir l'agriculteur français prendre ce soin, mais souvent il place les fumiers sur une crête de terrain, et alors il s'en écoule sans cesse un liquide brun, nommé *purin,* qui renferme la majeure partie des sels ammoniacaux.

La fabrication des fumiers dans les campagnes, l'utilisation de l'immense quantité de matériaux fertilisants qui se répandent chaque jour dans les grandes villes de France, laissent considérablement à désirer, et nous sommes, vis-à-vis des Anglais, dans un état d'infériorité regrettable.

6° Les matières azotées n'abandonnent pas seulement leur azote à l'état d'ammoniaque, lorsqu'elles éprouvent la putréfaction ; elles produisent aussi de l'ammoniaque quand on les chauffe en vase clos. La fabrication du gaz d'éclairage par la calcination de la houille fournit des eaux ammoniacales, d'où l'on tire aujourd'hui presque tous les sels ammoniacaux; ces eaux, chargées de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque, sont distillées directement avec de la chaux dans des alambics en fonte, et l'ammoniaque, qui se volatilise, est condensée dans des bacs renfermant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique.

7° Il est une autre source d'ammoniaque qui, dans le cas où les sels ammoniacaux manqueraient, pourrait être facilement et économiquement utilisée. Lorsqu'on fait passer de l'air sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon, ou de carbonate de baryte et de charbon, on obtient du cyanure de potassium KC^2Az, ou du cyanure de barium BaC^2Az.

Si l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du cyanure de barium chauffé au rouge sombre on obtient de l'oxyde de carbone, de la baryte, et de l'ammoniaque :



$$Ba, C^2Az + 4HO = BaO, HO + 2CO + AzH^3.$$

Au point de vue théorique, ce procédé présente de l'intérêt, car il consiste, en définitive, à aller puiser l'azote d'une façon régulière dans l'air atmosphérique.

265. **Propriétés physiques.** — Ce gaz est incolore, doué d'une odeur très-piquante qui provoque les larmes; sa saveur est âcre comme celle des alcalis. Il bleuit avec énergie le tournesol rougi, il verdit fortement le sirop de violettes. Sa densité est 0, 591, ce qui donne $0^{gr},764$ pour le poids du litre.

Solubilité dans l'eau. — Elle est extrêmement considérable : un volume d'eau en dissout plus de 1000 fois son volume à 0°.

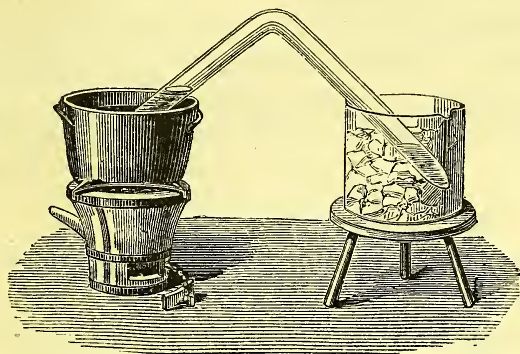
Si l'on soulève, dans une terrine pleine d'eau, une éprouvette de gaz ammoniac pur, conservée sous le mercure, l'eau s'élève instantanément jusqu'au sommet de la cloche, et la brise. Des traces d'air, ou d'un autre gaz insoluble dans l'eau, ralentissent notablement la dissolution, et la rupture n'a pas lieu. Il ne faut jamais faire cette expérience sans avoir eu la précaution d'entourer de plusieurs doubles de papier mouillé la partie supérieure de la cloche qu'on tient à la main.

Cette dissolution du gaz ammoniac ne suit pas, aux basses températures du moins, les lois de solubilité (167); d'autre part, elle s'accompagne d'une forte élévation de température. Par suite, il est rationnel d'admettre que l'eau forme avec l'ammoniaque une ou plusieurs combinaisons. Néanmoins, ces combinaisons sont fort peu stables, car si l'on chauffe cette solution à 60°, ou même si on l'évapore dans le vide, tout le gaz s'en échappe.

266. **Liquéfaction du gaz ammoniac.** — Puisque l'ammoniaque possède une solubilité si considérable dans l'eau, nous devons nous attendre à ce que sa liquéfaction soit non-seulement possible, mais relativement facile. C'est ce qui arrive en effet, car le gaz ammoniac se liquéfie à 0°, sous une pression de quatre atmosphères et demie, ou à —40° sous la pression ordinaire.

On opère cette liquéfaction, dans les laboratoires, en pro-

fitant de la propriété qu'ont les chlorures d'absorber le gaz ammoniac. On fait usage du chlorure d'argent, qui est susceptible d'absorber 320 fois son volume de ce gaz lorsqu'on l'expose à un courant de gaz ammoniac sec, et qui le dégage en entier lorsqu'on le chauffe vers 40°. On enferme ce chlorure d'argent dans un tube recourbé, scellé à la lampe (*fig.* 121),

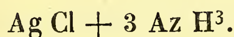


(Fig. 121.)

et on le chauffe légèrement, après avoir entouré de glace l'autre branche du tube.

Le phénomène qui se produit est un exemple très-net de dissociation.

Lorsqu'on sature au-dessous de 20° du chlorure d'argent par du gaz ammoniac, le composé formé constitue la substance,



$$Ag\,Cl + 3\,Az\,H^3.$$

Au-dessus de 20° ce composé cesse de se former, parce que, la tension de ce corps étant supérieure à 760^{mm} au-dessus de cette température, il se détruirait dans une atmosphère de gaz ammoniac à la pression ordinaire. Il se produit dans ces conditions un second composé



$$2\,Ag\,Cl + 3\,Az\,H^3,$$

et celui-ci se forme jusqu'à la température de 68° ou 70°, car à 68° sa tension de dissociation est de 757^{mm}, c'est-à-dire voisine de la pression atmosphérique normale.

Supposons que le premier de ces corps ait été formé, sa tension de dissociation à 40° étant supérieure à 4 atmosphère $\frac{1}{2}$, quantité qui représente la tension de l'ammoniaque liquide à 0°, si on chauffe ce corps à 40° dans une des branches du tube de Faraday dont l'autre est refroidie à 0°, il se condensera dans celle-ci une certaine quantité d'ammoniaque à l'état liquide.

La décomposition du chlorure ammoniacal ne sera pas complète, elle s'arrêtera lorsque le gaz restant fixé sur le chlorure d'argent sera en proportion telle que le composé,



$$2\,AgCl + 3\,AzH^3,$$

ait pris naissance, parce que à 40° la tension de dissociation de celui-ci est de 200^{mm} à peine.

Pour obtenir tout le gaz ammoniac fixé sur le chlorure d'argent, c'est-à-dire pour décomposer ce dernier chlorure, il faudrait porter la branche du tube qui le contient à 103°, l'autre branche étant maintenue à 14°, parce que c'est seulement à 103° que la tension de dissociation de ce second chlorure est sensiblement supérieure à la tension de l'ammoniaque liquéfiée à 14°. (*M. Isambert.*)

Le gaz ammoniac se dégage, et opère sur lui-même une forte pression; quand elle atteint 4 atm., tout le gaz qui se dégage ensuite se condense.

C'est un liquide incolore, transparent, très-mobile, qui se solidifie vers — 70° en une masse incolore transparente et sans odeur, qui ne se combine pas aux acides.

Ce liquide abandonné dans le tube où il s'est produit se redissout peu à peu dans le chlorure d'argent.

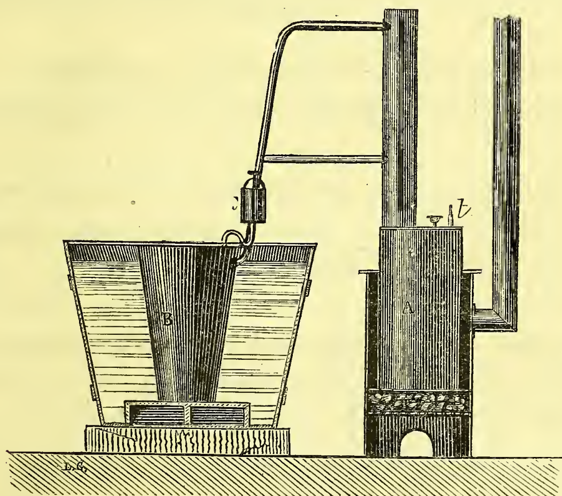
267. **Appareil Carré.** — M. Carré a imaginé des appareils très-ingénieux, qui permettent de liquéfier l'ammoniaque avec facilité, et au moyen desquels on produit un froid très-intense qu'on utilise dans diverses circonstances et notamment pour la préparation de la glace.

Le froid est produit par la vaporisation rapide de l'ammoniaque liquéfiée. Les appareils sont de deux espèces : ou bien

ils sont intermittents, ou bien ils sont industriels et continus. Une fois chargés avec l'ammoniaque du commerce, ils peuvent servir indéfiniment, parce qu'ils sont hermétiquement clos. Ils produisent des températures de 40° au-dessous de 0°, et ils permettent d'obtenir environ 3 à 4 kilogrammes de glace par kilogramme de charbon brûlé.

Nous décrirons seulement les appareils intermittents, qui conviennent très-bien soit à la production du froid dans les laboratoires, soit à la fabrication de la glace et des préparations glacées. Ils sont en fer.

L'opération se fait en deux temps. On commence par liquéfier l'ammoniaque (*fig.* 122).

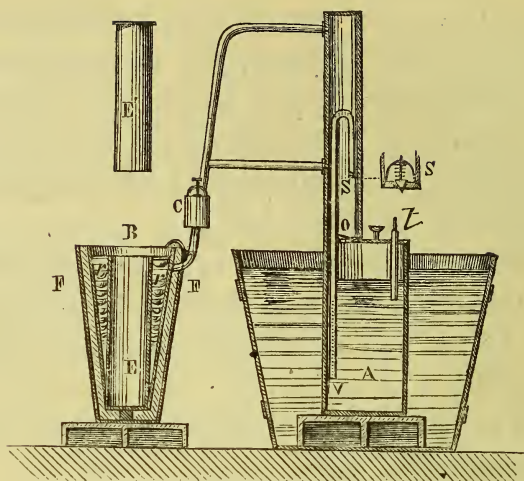


(Fig. 122.)

Le générateur A, contenant la solution ammoniacale, est placé sur un fourneau, et le récipient B est entouré d'eau froide.

Le gaz ammoniac passe à travers la soupape O (*fig.* 123), qui s'ouvre de bas en haut et se condense dans de petites augettes *r, r, r*. Le dégagement est terminé quand le thermomètre *t* indique la température de 130°.

On enlève alors le générateur du feu, et on l'entoure d'eau froide (*fig.* 123). D'autre part, on place dans la cavité centrale du récipient le vase E, qui est en tôle très-mince et rempli d'eau.



(Fig. 123.)

La pression diminuant, l'ammoniaque liquéfiée se vaporise, et le gaz produit se redissout dans l'eau du générateur refroidi.

Il pénètre dans ce vase par la soupape S, qui s'ouvre de bas en haut, puis par divers trous, percés dans la partie inférieure du tube plongeur SV.

Le froid résultant de cette vaporisation rapide congèle l'eau renfermée dans le vase E. Pour qu'on puisse retirer ce dernier, on a soin d'introduire dans la cavité centrale une petite quantité d'alcool ou de solution de chlorure de calcium, liquides qui ne se gèlent pas par le refroidissement.

Quand l'opération est terminée, l'appareil se retrouve dans les conditions initiales, de sorte qu'il peut recommencer à fonctionner.

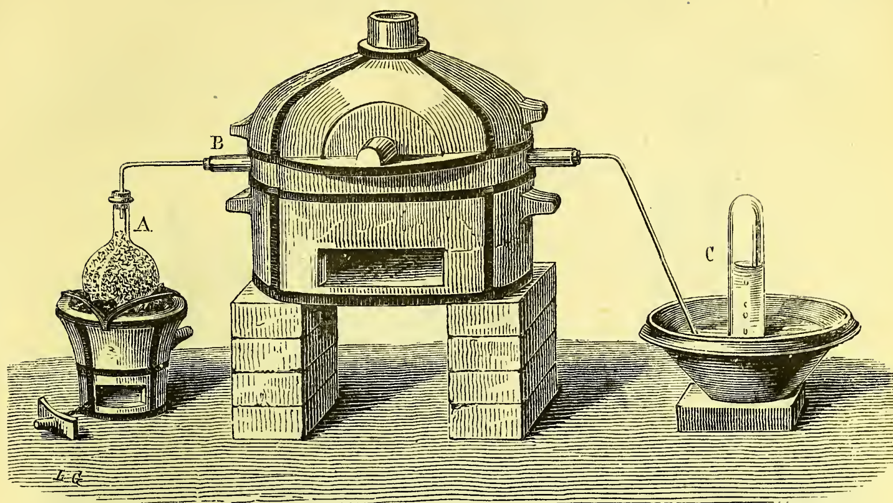
268. **Propriétés chimiques. Action de la chaleur, de l'électricité.** — La chaleur décompose le gaz ammoniac en ses éléments, azote et hydrogène (*fig.* 124).

A, ballon producteur d'ammoniaque,

B, tube de porcelaine,

C, terrine pleine d'eau dans laquelle on recueille les gaz. Ils sont formés d'un volume d'azote et de trois volumes d'hydrogène.

Une série d'étincelles électriques produit le même effet. On



(Fig. 124.)

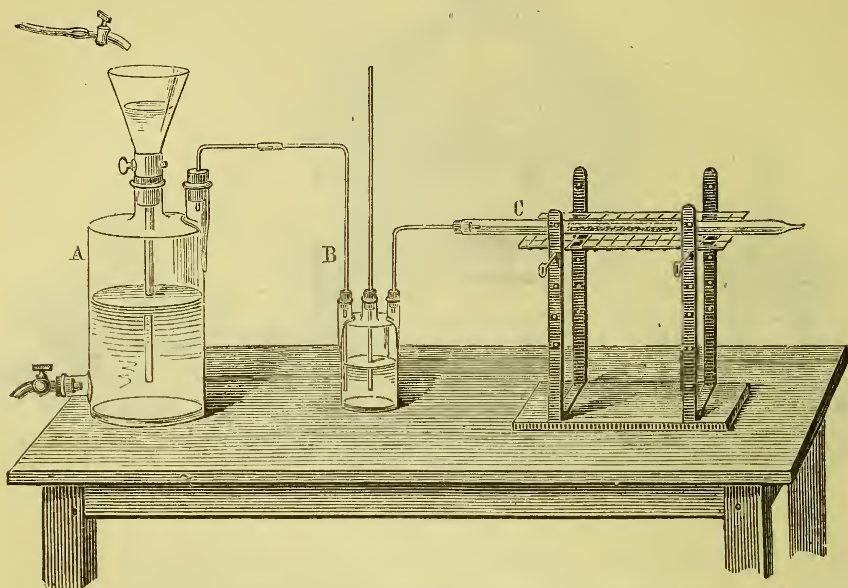
observe que le volume gazeux double dans cette décomposition. On se sert de ce moyen pour analyser l'ammoniaque.

269. **Action de l'oxygène.** — Quand on place une bougie enflammée à l'ouverture d'une éprouvette remplie de gaz ammoniac, elle s'éteint. Ce gaz brûle cependant lorsqu'on le fait rendre, par un jet très-fin, dans une cloche remplie d'oxygène, et qu'on approche du jet un corps enflammé. Lorsqu'on dégage de l'oxygène dans une solution concentrée d'ammoniaque, et qu'on place au-dessus du point, où se dégage le gaz, une spirale de platine rouge, le gaz brûle par intervalles, en donnant des fumées d'azotite d'ammoniaque, et le platine reste incandescent pendant quelque temps.

La chaleur rouge, l'étincelle électrique produisent la réaction d'un mélange d'ammoniaque et d'oxygène : outre l'azote et l'eau, qui sont les produits normaux de la décomposition, il se forme un peu d'azotate d'ammoniaque.

270. **Changement de l'ammoniaque en acide azotique.** — Si l'on fait passer un mélange d'oxygène et de gaz ammoniac sur du platine en éponge légèrement chauffé, le gaz qui se dégage fume à l'air et rougit le tournesol : c'est de l'acide azotique (*fig.* 125).

A, gazomètre d'oxygène, qu'on peut remplacer par un vase



(Fig. 125.)

contenant du chlorate de potasse ou toute autre matière susceptible de fournir ce gaz.

B, flacon laveur, contenant une solution concentrée d'ammoniaque dans laquelle passe le gaz oxygène.

C, tube renfermant l'éponge de platine.

271. L'ammoniaque est attaquée par un grand nombre de corps qui se substituent, en partie ou en totalité, à l'hydrogène :

Tels sont le chlore, l'iode, le carbone, les métaux, etc.

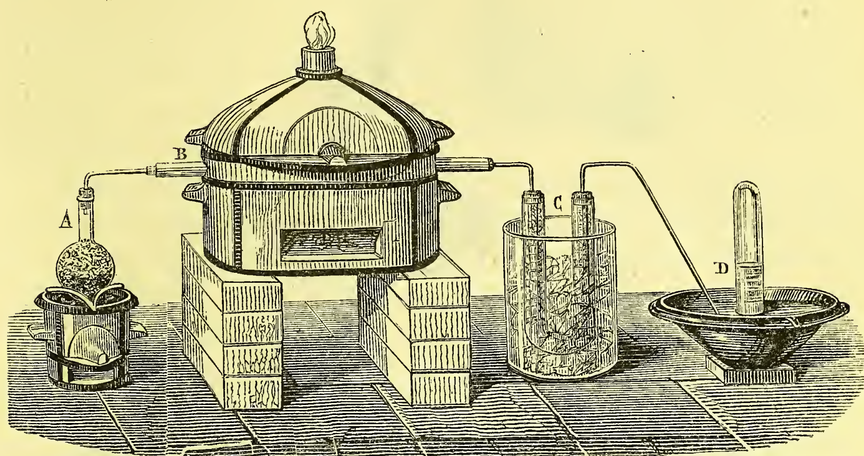
Action du chlore. — Le chlore en excès réagit sur l'ammoniaque pour former une substance très-détonante, $Az\,Cl^3$.

Si l'ammoniaque est prédominante, on obtient de l'azote (190).

Action de l'iode. — L'iode se substitue à l'hydrogène, mais le remplacement n'est pas complet : il se forme une substance très-explosive, qu'on nomme improprement *l'iodure d'azote,* car elle a pour formule $Az\,H\,I^2$.

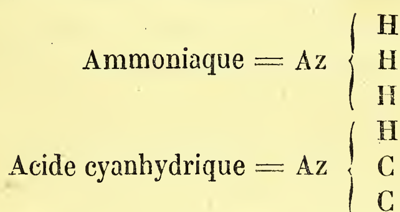
Action du carbone. — Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se produit de l'hydrogène et du cyanhydrate d'ammoniaque, qu'on peut séparer de l'hydrogène en disposant, à la suite

du tube en porcelaine, un tube en U refroidi : le sel se dépose sous forme de cristaux (*fig.* 126).



(Fig. 126.)

C'est encore une sorte de substitution,



$$\text{Ammoniaque} = \text{Az} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right.$$

$$\text{Acide cyanhydrique} = \text{Az} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \right.$$

A, ballon producteur de gaz ammoniac sec.
B, tube en porcelaine contenant du charbon.
C, tube en U refroidi dans un mélange de glace et de sel.
D, vase où l'on recueille l'hydrogène.

Action des métaux. — Si l'on chauffe, dans une cloche courbe, du potassium ou du sodium avec du gaz ammoniac (*fig.* 127), ces métaux se changent en une matière verdâtre, et de l'hydrogène est mis en liberté. Les corps formés ont pour formule $Az\,H^2\,K$, $Az\,H^2\,Na$,

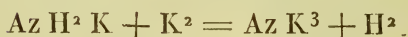


$$Az\,H^3 + K = Az\,H^2\,K + H.$$

Soutient-on longtemps cette température, la substitution se continue, et l'on obtient les corps $Az\,K^3$, $Az\,Na^3$,



(Fig. 127.)



$$Az\,H^2\,K + K^2 = Az\,K^3 + H^2.$$

Enfin, si l'on chauffe à une température plus haute, ces produits sont détruits à leur tour. Cette dernière circonstance donne probablement l'explication du phénomène qui se passe quand on dirige un courant d'ammoniaque sur du fer et du cuivre, pesés avec soin et chauffés au rouge. On retrouve après l'expérience ces métaux avec leur poids primitif; mais si l'on examine leur état physique, il est complétement modifié. Au lieu d'être malléables, ils sont cassants, comme si l'azote était venu s'unir à eux, et que la température prolongée eût détruit ensuite la combinaison. Il se passe très-probablement avec ces métaux ce que nous venons de constater avec le potassium; l'instabilité des composés formés empêche d'en avoir la preuve certaine.

272. **Action des acides.** — Nous avons vu que l'ammoniaque est une base énergique. Le gaz ammoniac $Az\,H^3$ s'unit directement au gaz chlorhydrique $H\,Cl$ pour donner naissance à une matière solide, qui est le chlorhydrate d'ammoniaque ou *sel ammoniac*. La combinaison a lieu à volumes égaux.

273. **Théorie de l'ammonium.** — Lorsqu'on examine la forme cristalline et l'ensemble des propriétés physiques et chimiques de ce sel, $Az\,H^3\,H\,Cl$, on trouve qu'elles sont aussi analogues que possible avec celles du chlorure de potassium et de sodium, $K\,Cl$, $Na\,Cl$, et cependant la formule chimique de ce sel est très-différente de la leur.

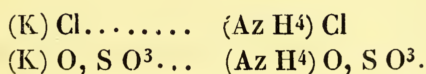
Si l'on essaye de combiner l'ammoniaque à un oxacide anhydre, à l'acide sulfurique, par exemple, on obtient un composé $Az\,H^3, SO^3$ qui, semblable par cette formule au sulfate de potasse KO, SO^3, n'en possède ni la forme cristalline, ni les autres propriétés, et ne jouit même pas des caractères des sulfates; on nomme ce corps le *sulfamide*, et les composés analogues des *amides*.

Au contraire, si l'on dirige du gaz ammoniac dans de l'acide sulfurique hydraté, on obtient un corps cristallisé comme le sulfate de potasse, isomorphe avec lui, et donnant avec le sulfate d'alumine, le sulfate de chrome, des sels doubles, nommés *aluns* d'ammoniaque, parfaitement isomorphes avec les aluns correspondants fournis par l'action du sulfate de potasse sur ces mêmes sulfates. Cependant, le sulfate de potasse, $K\,O, S\,O^3$, est anhydre, et le sulfate d'ammoniaque, $Az\,H^3\,H\,O, S\,O^3$, est hydraté. Si l'on adopte ces formules pour les sels ammoniacaux, les déductions remarquables de l'isomorphisme sont sans valeur, et il faut cesser d'admettre que les corps isomorphes possèdent une constitution correspondante.

Ces anomalies disparaîtraient si l'on écrivait la formule du sulfate d'ammoniaque $Az\,H^4\,O, S\,O^3$, et celle de chlorhydrate d'ammoniaque $Az\,H^4\,Cl$; si l'on supposait, en résumé, que dans ces substances il y a un corps composé $(Az\,H^4)$ jouant le rôle d'un corps simple, du potassium K.

Ampère a proposé d'admettre cette hypothèse, et la théorie qui en résulte, développée par Berzélius, constitue la théorie de l'*ammonium*, nom donné au corps composé $(Az\,H^4)$.

On obtient alors pour des corps analogues des formules analogues :



$(K)\,Cl$ .... $(Az\,H^4)\,Cl$

$(K)\,O, S\,O^3$ ... $(Az\,H^4)\,O, S\,O^3$.

274. Tentatives faites dans le but d'isoler l'ammonium. — Bien des efforts ont été faits pour isoler l'ammonium. Ils n'ont pas été couronnés de succès; néanmoins, les réactions suivantes semblent indiquer que ce corps se produit, mais qu'il se détruit aussitôt qu'il est formé.

Nous avons montré (25) que si l'on soumet un sel de potasse ou de soude, le chlorure de potassium, par exemple, à l'action d'une pile après avoir eu soin de faire plonger le pôle négatif dans du mercure, ce métal se gonfle par suite de la dissolution du potassium dans le mercure, et cet amalgame distillé fournit du potassium. Lorsqu'on répète la même expérience avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on voit de même le mercure se gonfler au pôle négatif, comme si l'ammonium était venu s'y dissoudre; mais lorsque l'on veut vérifier le fait en distillant le mercure, l'amalgame se détruit, et l'azote se sépare de l'hydrogène.

Si l'on forme un amalgame de sodium en laissant tomber du sodium dans du mercure chauffé dans le fond d'un long tube, et qu'on verse une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque sur cet amalgame, il se passe une vive réaction, et du chlorure de sodium prend naissance : le corps $Az\,H^4$ paraît donc avoir été mis en liberté, il se combine au mercure, car ce métal se change en une matière brillante, ayant la consistance du beurre, qui déborde hors du tube. Puis cet amalgame se décompose presque aussitôt en mercure qui reste, et en un mélange gazeux renfermant 4 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'azote.

Ainsi, l'ammonium n'a pas été isolé ; cependant, les faits précédents semblent démontrer qu'il existe quelques instants, et que la chaleur et l'eau le détruisent aussitôt. Quoi qu'il en soit, cette hypothèse a l'avantage de faire saisir les analogies des composés ammoniacaux, et on l'admet en général. On risque d'autant moins, qu'il résulte de ce que nous avons dit (25) que nous ignorons l'arrangement des éléments dans un corps composé, et que si nous admettons un arrangement dans nos formules, c'est pour simplifier l'exposé des faits, faire pressentir les réactions des corps, et peindre les analogies qu'ils ont entre eux. On n'a pas isolé davantage l'oxyde d'ammonium $(Az\,H^4)\,O$, le correspondant de la potasse $(K)\,O$; mais nous verrons, en chimie organique, qu'on a découvert et isolé plusieurs corps taillés sur le même modèle que $(Az\,H^4)\,O$, ce qui est venu donner un appui inespéré à la théorie de l'ammonium.

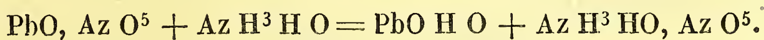
La propriété que possède le corps ($Az\,O^4$) d'entrer tout d'une pièce dans les corps en remplacement de l'hydrogène, à équivalents égaux, et l'existence d'un corps composé, le cyanogène $C^2\,Az$, jouant le rôle d'un corps simple, ne laissent d'ailleurs aucun doute sur la possibilité du fait.

Ces composés, se comportant comme les corps simples, se nomment *des radicaux composés.*

On objecte à la théorie de l'ammonium qu'il est impossible d'admettre que Cl, qui a une très-grande affinité pour H, cède ce corps à $Az\,H^3$, qui a pour H une affinité des plus faibles.

On peut répondre à cette objection que l'ammonium $Az\,H^4$, métal comparable au potassium K, doit avoir pour le chlore une énorme affinité, et qu'il se passe là quelque chose de comparable à ce qu'on observe dans la préparation de l'hydrogène. Le zinc, corps ne décomposant pas l'eau lorsqu'il est seul, la détruit en présence d'un acide, l'acide sulfurique, par suite de la tendance qu'ont les sels à prendre naissance.

275. **Actions de l'ammoniaque sur les sels.** — A la température ordinaire l'ammoniaque précipite en général les oxydes métalliques insolubles de leurs solutions salines;



$$PbO,\,Az\,O^5 + Az\,H^3\,H\,O = PbO\,H\,O + Az\,H^3\,HO,\,Az\,O^5.$$

Deux cas se présentent : ou bien l'oxyde précipité reste insoluble (*oxyde de plomb, alumine,* etc.), ou bien il se dissout dans l'ammoniaque, ou plutôt dans le sel d'ammoniaque, pour former un seul double d'ammoniaque et de la base (*oxyde de cuivre, oxyde de zinc,* etc.).

Dans quelques cas, l'ammoniaque ne donne pas naissance à la précipitation de l'oxyde, mais à celle d'un composé renfermant, outre le métal, de l'azote et de l'hydrogène. Ainsi, quand on verse de l'ammoniaque dans un sel d'or, on obtient un précipité jaune, nommé l'*ammoniure d'or,* qui détone à 140°.

Certains oxydes métalliques fournissent des composés fulminants analogues. L'oxyde d'argent récemment précipité noircit quand on le mouille avec une solution concentrée d'ammoniaque. L'évaporation spontanée de l'eau et de l'excès d'am-

moniaque laisse une poudre noire, qui détone à la température ordinaire, quand on la touche avec des barbes de plume.

276. **Action sur les matières organiques.** — L'ammoniaque joue un très-grand rôle dans les recherches de chimie organique. M. Wurtz a montré le premier que l'hydrogène de l'ammoniaque peut être remplacé par des radicaux composés, l'éthyle $C^4 H^5$, le méthyle $C^2 H^3$, etc. ; M. Hofmann a découvert ensuite des modes très-curieux d'opérer ces substitutions. C'est par centaines de mille qu'il faut compter les corps organiques, taillés sur le modèle de l'ammoniaque, qui se rapportent au type de l'ammoniaque par la substitution de divers groupes complexes à l'hydrogène. On a pu réaliser des substitutions analogues, avec le platine, le mercure et d'autres métaux.

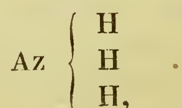
L'ammoniaque considérée comme type chimique. — Il faut envisager l'ammoniaque comme le type d'un grand nombre de corps. Tous ces composés dont je viens d'annoncer l'existence peuvent être envisagés comme dérivés de l'ammoniaque par le remplacement de tout ou partie de l'hydrogène par des corps simples ou par des radicaux composés.

Considérons, par exemple, trois radicaux qu'on étudiera en chimie organique,

le méthyle.... C^2H^3
l'éthyle..... C^4H^5
l'amyle..... $C^{10}H^{11}$.

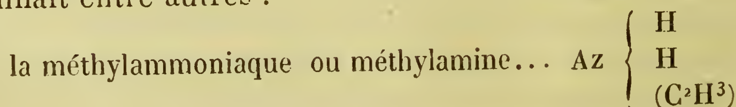
On peut obtenir soit la substitution partielle de l'un d'eux à l'hydrogène, soit la substitution totale. On peut aussi obtenir le remplacement de l'hydrogène par les uns ou les autres dans le même composé.

Ainsi, l'ammoniaque étant :



$$Az \begin{cases} H \\ H \\ H, \end{cases}$$

on connaît entre autres :



la méthylammoniaque ou méthylamine... $Az \begin{cases} H \\ H \\ (C^2H^3) \end{cases}$

l'éthylamine........................ $Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ (C^4H^5) \end{array} \right.$

l'amylamine........................ $Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ (C^{10}H^{11}) \end{array} \right.$

la diméthylamine.................... $Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ (C^2H^3) \\ (C^2H^3) \end{array} \right.$

la triéthylamine..................... $Az \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5) \\ (C^4H^5) \\ (C^4H^5) \end{array} \right.$

la méthyl-éthyl-amylamine......... $Az \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^3) \\ (C^4H^5) \\ (C^{10}H^{11}) \end{array} \right.$

On connaît aussi des corps tels que

l'oxyde de tétréthyl-ammonium.... $Az \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5) \\ (C^4H^5) \\ (C^4H^5) \\ (C^4H^5) \end{array} \right\} O$

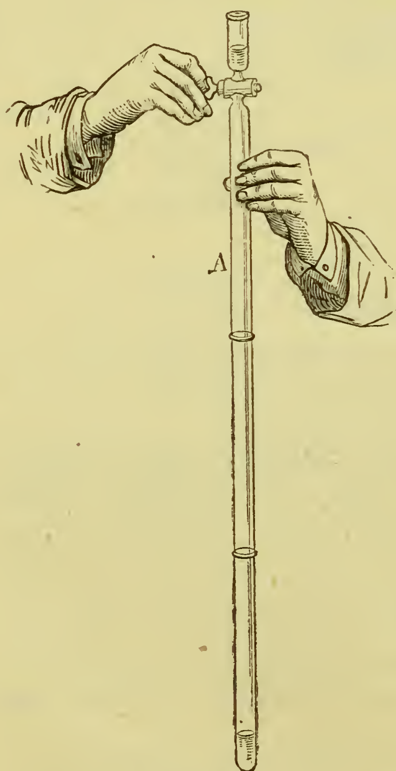
ou encore l'oxyde de méthyl-éthyl-butyl-amyl-ammonium.......... $Az \left\{ \begin{array}{l} (C^2H^3) \\ (C^4H^5) \\ (C^8H^9) \\ (C^{10}H^{11}) \end{array} \right\} O$

Ces deux derniers corps, et leurs analogues par la composition, ont l'énergie basique et la fixité de la potasse, tandis que les précédents ont la volatilité de gaz ammoniac. Nous avions donc raison de dire que la découverte de ces corps avait été un appui pour la théorie de l'ammonium. Nous verrons plus loin que les combinaisons phosphorées et arséniées de l'hydrogène et leurs dérivés appartiennent au type de l'ammoniaque.

277. **Analyse de l'ammoniaque.** — Pour constater l'exis-

tence ou la formation de l'ammoniaque, il suffit de chauffer avec un alcali fixe, potasse, soude, chaux sodée, la matière placée dans le fond d'un tube bouché et de mettre au-dessus de l'ouverture de ce tube un bouchon de verre imprégné d'acide chlorhydrique, ou du papier rouge de tournesol légèrement humecté. Dans le premier cas il se forme d'abondantes fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque, et dans le second le papier de tournesol prend une teinte bleue.

On reconnaîtra des traces d'ammoniaque au moyen du réactif suivant. A une solution de sublimé corrosif on ajoute de l'iodure de potassium en quantité suffisante pour redissoudre le précipité formé, puis un excès de solution de potasse. Si l'on fait tomber dans ce liquide des quantités même très-faibles d'ammoniaque, ou d'un de ses sels, il se forme un précipité rouge-feu d'iodure de tétramercurammonium. On peut démontrer très-simplement par l'expérience que le gaz ammoniac est formé de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène. L'appareil est un tube en verre, de 1 mètre au moins de longueur, fermé à une extrémité et muni, à 5 centimètres environ de l'ouverture, d'un robinet en verre (*fig.* 128). L'espace compris entre le fond et le robinet est divisé en trois parties égales.



(Fig. 128.)

Le tube, d'abord plein d'eau, est rempli de chlore. Ceci fait, on ferme le robinet, on remplit la petite cavité aux deux tiers avec une solution concentrée d'ammoniaque, puis on la ferme avec un bouchon.

On ouvre alors lentement le robinet de façon à faire tomber l'ammoniaque goutte à goutte.

Des fumées de chlorhydrate d'ammoniaque remplissent le tube ; quelquefois un éclair apparaît. Il faut employer environ 6 à 8 centimètres cubes d'ammoniaque pour que tout le chlore soit attaqué. On agite pour dissoudre le chlorhydrate d'ammoniaque. On plonge le tube dans l'eau froide, pendant quelques instants, afin de ramener à la température ordinaire l'azote qui a pris naissance, puis on introduit de l'acide sulfurique très-étendu par le robinet, afin d'enlever les vapeurs d'ammoniaque qui restent dans le tube : le sulfate d'ammoniaque formé se dissout.

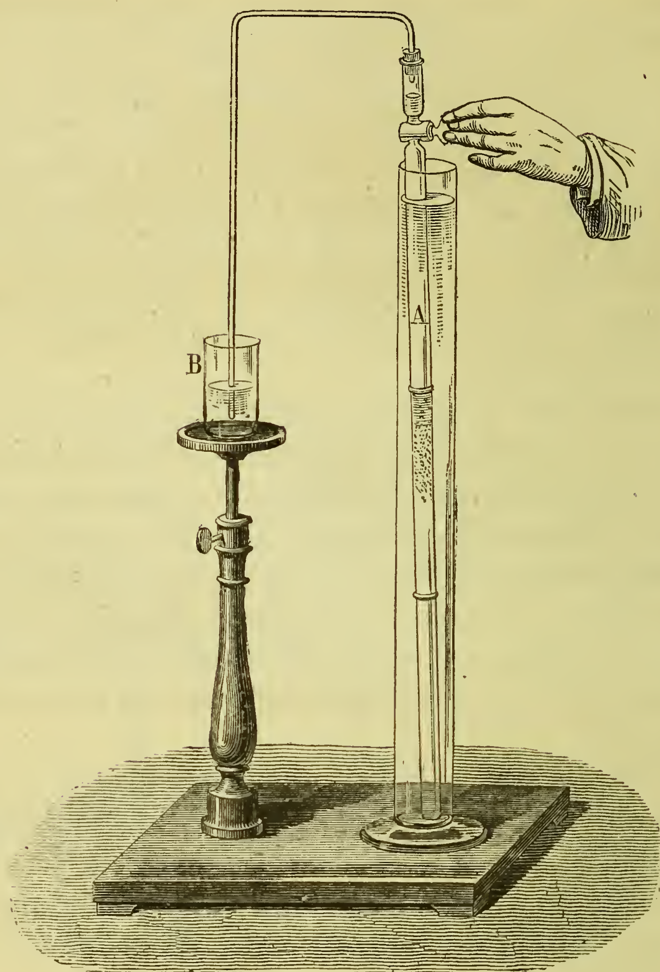
Pour introduire l'acide, on en remplit la cavité supérieure, et on y adapte un tube deux fois recourbé dont la branche la plus longue plonge dans un vase B rempli de cette eau acidulée. On ouvre le robinet très-faiblement (*fig.* 129) ; comme la pression atmosphérique est plus forte que la pression intérieure, le liquide s'infiltre peu à peu dans le tube jusqu'à ce que l'équilibre de pression soit établi. On mesure alors l'azote, et l'on constate qu'il occupe précisément une des trois divisions du tube.

Avant l'expérience le chlore remplissait les trois divisions du tube. Comme le chlore s'est combiné à l'hydrogène, et que cette combinaison a lieu volume à volume, cela prouve que l'ammoniaque lui a cédé un volume d'hydrogène remplissant exactement les trois divisions du tube. Donc l'ammoniaque est formée de

1 volume d'azote
et de 3 volumes d'hydrogène.

Il reste à savoir s'il y a une condensation, ou, en résumé, quel est le rapport du volume du composé au volume de ses composants. Pour résoudre cette question on fait l'analyse eudiométrique de l'ammoniaque.

On place 50 volumes de ce gaz dans un eudiomètre de Mitscherlich, et l'on y fait passer, au moyen d'un appareil d'induction, des étincelles électriques, jusqu'à ce que le volume ait doublé (*fig.* 130).



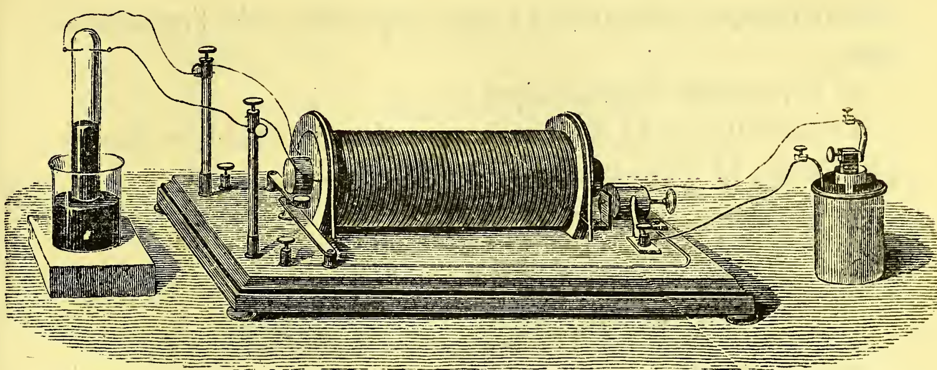
(Fig. 130.)

A ce moment l'azote et l'hydrogène de l'ammoniaque se sont séparés en entier, et le volume reste invariable.

On mêle ces 100 volumes avec
50 volumes d'oxygène
150

dans l'eudiomètre à mercure.

Cette quantité d'oxygène sera suffisante, car si les 100 volumes de gaz étaient de l'hydrogène pur, ils ne consommeraient pour se brûler que 50 volumes d'oxygène.



(Fig. 130.)

On fait passer une étincelle électrique; 112,5 volumes disparaissent à l'état d'eau, car il reste 37,5 volumes.

Par conséquent, les 100 volumes d'azote et d'hydrogène employés (ou les 50 volumes d'ammoniaque qui leur ont donné naissance) contenaient les $\frac{2}{3}$ de 112,5 d'hydrogène, ou 75 volumes d'hydrogène.

Vérification. Les 37,5 de résidu fournissent d'ailleurs une vérification de l'analyse, car si on les agite avec de l'acide pyrogallique et de la potasse, ils perdent 12,5 d'oxygène et laissent un résidu de 25 d'azote.

Cette composition est encore vérifiée par la considération des densités :

car $1^v \frac{1}{2}$ H pèse......	0,1039
$\frac{1}{2}^v$ Az.	0,4860
1^v d'ammoniaque.	0,5899.

278. **Équivalent et formule de l'ammoniaque.** — 1° *Cet équivalent est* 17. L'équivalent de l'acide chlorhydrique est 36,5, parce que c'est ce poids qui fait la double décomposition avec 47 de potasse, équivalent de cette base :



$$HCl + KO = KCl + HO.$$

L'ammoniaque s'unit directement à l'acide chlorhydrique et sature exactement ses propriétés acides. Comme 17 d'ammoniaque sont nécessaires pour neutraliser 36,5 d'acide

chlorhydrique, on prend 17 pour équivalent de l'ammoniaque.

2° *Formule de l'ammoniaque :*

La formule est Az H^3, parce que, d'après l'analyse donnée plus haut, 17 d'ammoniaque sont formés de

14 azote = Az
et de 3 hydrogène = H^3.

3° *Cette formule* Az H^3 *correspond à* 4 *volumes :*

Nous avons vu que

1 vol. de gaz ammoniac est formé de

$\frac{1}{2}$ vol. Az
et de 1 $\frac{1}{2}$ vol. H.

Il y a donc condensation de moitié.

Or,

$$\left.\begin{array}{l} Az = 2^v \\ H^3 = 6^v \end{array}\right\} 8^v$$

Donc Az H^3 = 4 vol.

Vérification.

Nous verrons plus loin que l'équivalent de l'acide chlorhydrique représente 4 volumes ; or l'acide chlorhydrique s'unit à volume égal avec l'ammoniaque.

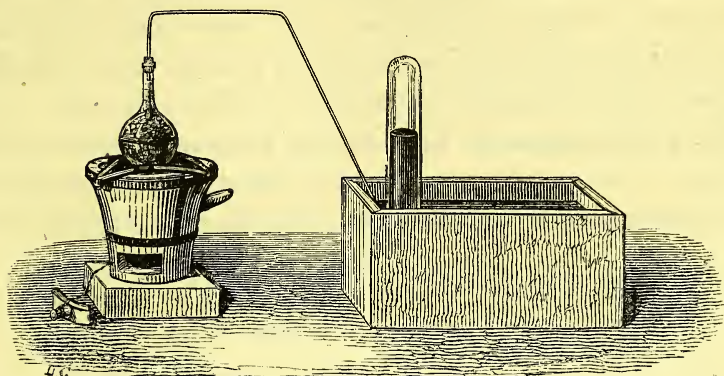
4° *Equivalent de l'azote.*

Le nombre 14 a donc encore l'avantage de conduire pour l'ammoniaque à la formule la plus simple possible, et d'être la quantité qui entre dans l'équivalent de cette base.

La combustion de l'ammoniaque est d'ailleurs le moyen qu'a employé M. Dumas pour déterminer l'équivalent de l'azote. Ce procédé vérifie celui de M. de Marignac (235), et ces méthodes ne laissent aucune incertitude sur le poids 14, attribué comme équivalent à l'azote.

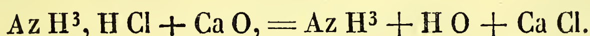
279. **Préparation.** — Quand on veut préparer le gaz ammoniac, on mélange, dans un ballon en verre, jusqu'aux $\frac{3}{5}$ de sa capacité, des poids égaux de sel ammoniac et de chaux

vive en poudre. On finit de remplir le ballon avec des fragments de chaux vive, et on adapte au ballon un tube abducteur se rendant sur la cuve à mercure (*fig.* 131).



(Fig. 131.)

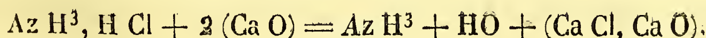
On chauffe légèrement, et quand l'air de l'appareil s'est dégagé, on recueille le gaz dans des éprouvettes ou dans des flacons secs remplis de mercure. La réaction qui se passe entre un équivalent de chaux et un équivalent de sel ammoniac est la suivante :



$$Az\,H^3, H\,Cl + Ca\,O, = Az\,H^3 + H\,O + Ca\,Cl.$$

L'ammoniaque se dégage, l'eau s'unit à la chaux vive placée au-dessus du mélange, et le chlorure de calcium reste dans le ballon. Le chlorure de calcium absorbe le gaz ammoniac d'une façon notable lorsque la température n'est pas très-élevée; c'est pourquoi l'on emploie parties égales de sel ammoniac et de chaux, c'est-à-dire une quantité de chaux double environ de celle qu'indique la réaction précédente. Cette chaux s'unit au chlorure de calcium, et il en résulte l'oxychlorure de calcium, qui n'absorbe pas l'ammoniac comme le chlorure.

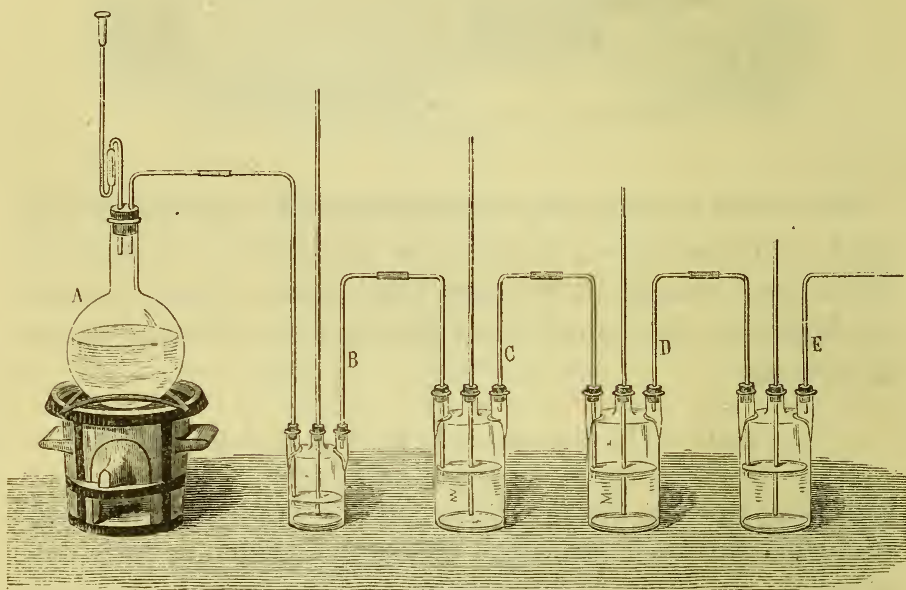
La réaction est alors un peu différente de celle que nous avons donnée plus haut, et l'on peut admettre qu'elle est la suivante, en partie au moins :



$$Az\,H^3, H\,Cl + 2\,(Ca\,O) = Az\,H^3 + HO + (Ca\,Cl, Ca\,O).$$

Cette précaution n'est pas nécessaire si l'on chauffe suffisamment. Quand la chaux est un peu carbonatée et que le chlorhydrate d'ammoniaque contient du carbonate d'ammoniaque, l'acide carbonique, dégagé en même temps que l'ammoniaque et l'eau, est retenu, ainsi que celle-ci, par les fragments de chaux qui sont dans le col du vase. Les doses indiquées plus haut fournissent 8 à 10 litres de gaz.

280. **Préparation de la solution d'ammoniaque.** — Pour préparer cette solution dans les laboratoires, on se sert de l'appareil de Woulf (*fig.* 132). On place le mélange de sel



(Fig. 132.)

ammoniac et de chaux dans un grand ballon en verre, ou mieux, dans une cornue en grès, parce que ces vases sont à meilleur marché, et surtout parce qu'on peut les chauffer au rouge et dégager tout le gaz ammoniac contenu dans le sel.

Souvent on remplace ce mélange par la solution ammoniacale du commerce, qu'on fait bouillir seule, ou mieux avec un peu de chaux.

Dans un premier flacon, plus petit que les suivants, on place une dissolution concentrée de soude, qui retient l'acide carbonique. Les autres sont remplis à moitié avec de

l'eau distillée; il est bon de les entourer d'eau froide, parce que le gaz, en se condensant, échauffe beaucoup le liquide, et que la solubilité de l'ammoniaque diminue considérablement avec l'élévation de la température.

On fait rendre jusqu'au fond du flacon les tubes qui amènent le gaz, parce que la solution d'ammoniaque est plus légère que l'eau, et que par ce moyen le gaz arrive toujours dans les parties du liquide les moins saturées.

Dans les arts, on ne fait jamais usage de gaz ammoniac, mais on emploie souvent sa dissolution, qu'on appelle *ammoniaque*. Celle-ci se fabrique avec de l'eau ordinaire placée dans des bonbonnes en grès.

281. **Usage de l'ammoniaque.** — Outre son emploi comme réactif en analyse, et comme agent de précipitation des oxydes métalliques dans les laboratoires, on en fait usage dans les pharmacies.

C'est un excitant quand il est étendu, mais lorsqu'il est concentré, il se comporte comme un rubéfiant et même comme un caustique; c'est le meilleur remède pour la cautérisation des piqûres dès abeilles.

A l'intérieur, l'ammoniaque est quelquefois employée chez l'homme pour dissiper l'ivresse; on se contente d'habitude de faire boire de l'eau contenant quelques gouttes d'ammoniaque, mais une potion sucrée serait préférable. Son odeur excitante peut servir à ramener à la vie les personnes tombées en syncope.

Les vétérinaires l'utilisent pour dissiper le gonflement énorme, et souvent mortel, qui se produit chez les animaux qui ont mangé trop de légumineuses fraîches.

L'ammoniaque, jetée dans un espace vicié par l'acide carbonique, rend à l'air sa salubrité.

On s'en sert fréquemment dans le dégraissage et la teinture.

SOUFRE.

S = 16.

Corps insoluble dans l'eau, fusible vers 112°, bouillant à 448°.

Rôle chimique. — Substance analogue à l'oxygène.

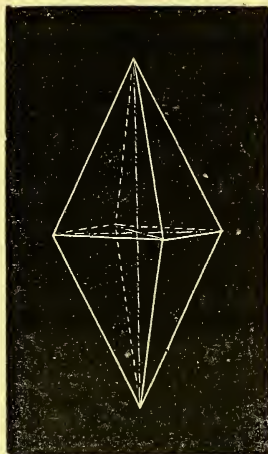
Historique. — Le soufre a été connu de toute antiquité, parce qu'il se trouve libre dans la terre, qu'il possède une couleur jaune très-saillante, et qu'il prend feu dès qu'on le touche avec un corps chauffé au rouge, en dégageant une odeur fortement caractérisée.

282. **Propriétés physiques.** — Le soufre est solide à la température ordinaire. Sa couleur est jaune citron. Il est inodore, mais il acquiert par le frottement une odeur analogue à celle qui se produit quand on tourne vivement une machine électrique, l'odeur de l'ozone. Il n'a pas de saveur, en raison de son insolubilité dans l'eau. Il est mauvais conducteur de l'électricité et il attire les corps légers. Il conduit aussi très-mal la chaleur : lorsqu'on en tient un bâton à la main, la partie extérieure s'échauffe, se dilate, tandis que la partie intérieure et les parties voisines résistent à la dilatation ; on entend des craquements, et si l'on continue à chauffer le bâton dans la main, la rupture devient bientôt complète.

La densité du soufre varie avec ses divers états ; elle est très-voisine de 2.

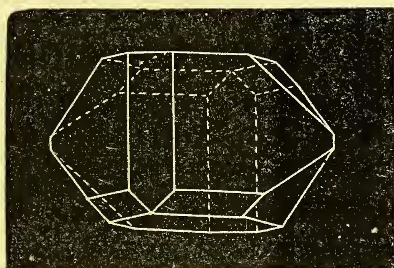
L'alcool, l'éther, les essences, la benzine, et surtout le sulfure de carbone, en opèrent la dissolution. Nous verrons cependant que certaines variétés de soufre sont insolubles dans le sulfure de carbone.

Le point de fusion du soufre ne peut pas être précisé plus


(Fig. 133.)

exactement que sa densité et sa solubilité; il oscille entre 110° et 120°.

283. **États dimorphiques.** —Le soufre cristallise sous deux formes incompatibles. Le soufre natif est en octaèdres droits à base rhombe, du système rhombique (*fig.* 133). Si on dissout du soufre dans le sulfure de carbone, qu'on filtre la liqueur pour l'obtenir limpide, et qu'on abandonne le sulfure de carbone à l'évaporation spontanée, on obtient des octaèdres identiques à ceux du soufre natif. Leur densïté est 2,07


(Fig. 134.)

Si l'on fait cristalliser du soufre par fusion dans un creuset en terre, on obtient des prismes obliques à base rhombe, du système klinorhombique (*fig.* 134). Ce soufre a pour densité 1,97.

284. **Cause du dimorphisme.** —Les molécules du soufre s'arrangent donc différemment à la température ordinaire et à la température de sa fusion. Cet arrangement est intimement lié à la chaleur latente plus ou moins grande qu'il contient. En effet :

1° Si l'on chauffe du soufre octaédrique vers 100°, en le tenant dans l'eau bouillante, il perd peu à peu sa transparence, diminue de densité, et se change en soufre prismatique.

2° Quand on abandonne à la température ordinaire du soufre prismatique, il perd sa transparence, augmente de densité, et quand on examine au microscope ces cristaux devenus opaques, on les trouve formés par des chapelets d'octaèdres du système rhombique. Cette transformation, lente dans ces conditions, est rapide quand on mouille les prismes avec du sulfure de carbone, et l'on constate alors un *dégagement de chaleur.*

3° Si, au lieu de faire cristalliser le soufre dans la benzine

ou dans le sulfure de carbone, à la température ordinaire, on le fait cristalliser vers 80 ou 100°, on obtient beaucoup de cristaux prismatiques et peu de cristaux octaédriques.

4° Enfin, les expériences directes de MM. Favre et Silbermann ont montré que le soufre prismatique dégage par gramme, en brûlant, 44 calories de plus que le soufre octaédrique.

285. **Soufre liquide.** — Le soufre possède, au point où il fond, une couleur jaune et une transparence semblables à celles des huiles grasses. Il diminue de densité en prenant l'état liquide; c'est le contraire pour l'eau. Quand on le chauffe davantage, il brunit, perd sa fluidité, et vers 200° il coule tout au plus comme un goudron épais. A partir de 220° il commence à reprendre un peu de fluidité, mais sa couleur reste brune jusqu'à 448°, température à laquelle il entre en ébullition.

Le soufre chauffé à ce point repasse par tous les états précédents quand on le laisse refroidir; mais si l'on examine la marche de la colonne thermométrique pendant ce refroidissement, on trouve qu'elle est beaucoup plus lente entre 240° et 220°, entre 180° et 160°, et entre 145° et 135°. Cela tient nécessairement à ce qu'entre ces limites le soufre dégage lui-même une certaine quantité de chaleur, et l'on doit en conclure que le soufre liquide est capable, comme le soufre solide, d'absorber des quantités de chaleur variables.

Enfin, Despretz a montré que le coefficient de dilatation du soufre liquide ne croît pas avec la température, comme celui des autres liquides. Il décroît, au contraire, et le minimum a lieu précisément vers 200° : ce qui montre que, dans le voisinage de ce point, le soufre présente un maximum de coloration, d'épaississement, de contraction, et probablement de chaleur latente.

286. **Soufre mou.** — Lorsqu'on coule dans l'eau froide du soufre fondu tenu à une température voisine de son point de fusion, il se solidifie immédiatement dans l'eau, et donne du soufre jaune, opaque, cassant, semblable au soufre qui l'a produit. Au contraire, lorsqu'on coule du

soufre chauffé vers la température de 220°, point où ce corps a emmagasiné de la chaleur, il fournit une masse un peu transparente, demi-liquide, et élastique comme du caoutchouc. Ce soufre est désigné sous le nom de soufre *mou* ou de soufre *trempé*. Il reprend à la longue ses propriétés ordinaires; on les lui rend immédiatement en le portant à une température voisine de 100°. En effet, M. Regnault, ayant entouré la boule d'un thermomètre avec ce soufre, et ayant placé ce thermomètre dans une étuve chauffée par l'eau bouillante, vit tout à coup la température s'élever vers 110°, et à ce moment le soufre mou devenir cassant et se changer en soufre ordinaire.

287. **Soufre insoluble, amorphe.** — Quand on essaye de dissoudre dans le sulfure de carbone du soufre qui a été chauffé à une haute température et refroidi brusquement, comme le soufre en fleur ou mieux le soufre mou, on observe qu'une grande partie de ce soufre reste insoluble, et que cette proportion est d'autant plus forte que la trempe du soufre a été plus complète. Ce soufre insoluble, amorphe, a été découvert par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

Il résulte des travaux de MM. Weber, Berthelot et Brodie que le soufre amorphe renferme plus de chaleur latente que le soufre cristallisable, car si l'on porte ce soufre à une température de 98° à 100°, on le voit se transformer rapidement en soufre cristallisable avec dégagement de chaleur.

Lorsque le soufre octaédrique se change en soufre insoluble il se produit des changements de signes dans la chaleur suivant les températures auxquelles cette transformation isomérique a lieu. Ainsi, il y a dégagement de chaleur au dessous de +18°, absorption de chaleur de 18° au point de fusion du soufre et vraisemblablement jusque vers 160°.

A + 160°, au contraire, température vers laquelle le soufre liquide *ordinaire* se change en soufre liquide *insoluble*, ce changement s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Or la stabilité du soufre insoluble aux diverses températures paraît être corrélative avec ces variations dans la chaleur. Il se forme vers 160° et au-dessus avec dégagement de chaleur,

et il se conserve indéfiniment vers 18° et au-dessous, c'est-à-dire dans les limites de températures auxquelles il se forme avec dégagement de chaleur : au contraire, il se détruit spontanément entre 18° et 160°, c'est-à-dire dans les limites de températures auxquelles il se détruit avec dégagement de chaleur. La stabilité du soufre insoluble est donc corrélative *au signe* de la chaleur dégagée pendant la réaction.

288. **Réflexions sur les divers états du soufre.** — Par conséquent le soufre présente divers états isomériques qui se lient à des propriétés physiques différentes. Un seul de ces états est stable à la température ordinaire : c'est le soufre octaédrique dans lequel les autres se changent en dégageant une certaine quantité de chaleur, variable avec les variétés. Cependant, d'après MM. Troost et Hautefeuille, le soufre amorphe dégagerait moins de chaleur en brûlant que le soufre octaédrique; d'autre part, la densité de cette variété serait 2,046. Ces deux faits, rapprochés l'un de l'autre, constitueraient une sorte d'anomalie, car il paraît résulter des recherches sur les corps isomères que la variété la plus dense est celle qui conserve le moins de chaleur : or, le soufre octaédrique, le soufre prismatique et le soufre mou suivent cette règle, qui est en défaut lorsqu'il s'agit du soufre amorphe, car la densité de cette dernière variété, 2,046, est inférieure à celle du soufre octaédrique, 2,070. Il me paraît impossible de se prononcer sur ce point; il est probable, comme l'a fait observer M. Berthelot, que les mots *soufre insoluble* correspondent à des états très-divers de ce corps. Ainsi, on obtient du soufre insoluble dans l'action de l'eau sur le chlorure de soufre, et dans la décomposition des hyposulfites et des composés thioniques par les acides concentrés ; mais les propriétés physiques de ces variétés de soufre sont différentes ; et si toutes sont changées rapidement en soufre cristallisable vers 115°, elles ne dégagent pas la même quantité de chaleur dans cette transformation.

En résumé, les diverses variétés isomériques du soufre chauffées vers 115° se résolvent en soufre cristallisable. A

froid, cette transformation est d'une lenteur extrême et ne se complète pas totalement. Au contraire, une température voisine de 170°, suivie d'un refroidissement brusque, ramène les diverses espèces de soufre à la variété insoluble.

289. **Densité de vapeur du soufre.** — Lorsqu'on prend la densité de vapeur du soufre vers 500°, comme l'a fait M. Dumas, cette densité est représentée par le nombre 6,654. Quand on opère cette détermination vers 800° à 900°, comme l'ont exécuté Bineau et MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, cette densité est environ le tiers de la précédente, 2,22. Cette densité, rapportée à 1 d'hydrogène, est représentée par le nombre 32 : donc la densité de vapeur du soufre est le double de la densité du gaz oxygène.

Cette dernière densité est la densité vraie de la vapeur de soufre. Si l'on obtient vers 500° à 600° des nombres *plus forts et variables,* il faut l'attribuer à un fait général, découvert par M. Cahours : les molécules d'une vapeur ne prennent leur écartement normal qu'à une température suffisamment éloignée de leur point d'ébullition. Tant qu'on n'a pas atteint cette température, on observe des densités variables et décroissantes, et, à partir de cette température, la densité reste constante, si le corps ne se détruit pas.

Propriétés chimiques. — Le soufre prend feu dans l'air vers 250° : le produit de cette combustion est l'acide sulfureux. Il joue également le rôle de corps combustible vis-à-vis du chlore, du brome et de l'iode, mais il se comporte comme un agent comburant vis-à-vis des autres métalloïdes et surtout des métaux.

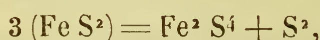
290. **Analogie du soufre et de l'oxygène.** — Ce pouvoir comburant est si considérable qu'il est le trait saillant de son histoire, et que le soufre présente avec l'oxygène les traits de ressemblance les plus parfaits. Le soufre se combine directement au carbone pour donner le sulfure, $C\ S^2$, qu'on appelle aussi l'*acide sulfocarbonique* pour peindre sa grande analogie avec l'acide carbonique.

Avec le potassium il fournit un sulfure de potassium KS et un sulfhydrate de sulfure de potassium KS, HS, corres-

pondants à l'oxyde de potassium K O et à la potasse K O, H O.

Les sulfures de fer Fe S, $Fe^2 S^3$, $Fe^3 S^4$ sont analogues aux oxydes Fe O, $Fe^2 O^3$, $Fe^3 O^4$. L'analogie se poursuit jusqu'en chimie organique, et, pour n'en citer qu'un exemple, nous dirons qu'à l'éther $C^4 H^5 O$ et à l'alcool $C^4 H^6 O^2$ correspondent l'éther sulfhydrique $C^4 H^5 S$ et un composé, nommé le *mercaptan*, $C^4 H^6 S^2$.

Toutes les réactions du soufre sont analogues avec celles de l'oxygène, et son extraction de la pyrite de fer repose sur une décomposition semblable à celle du bioxyde de manganèse par la chaleur :



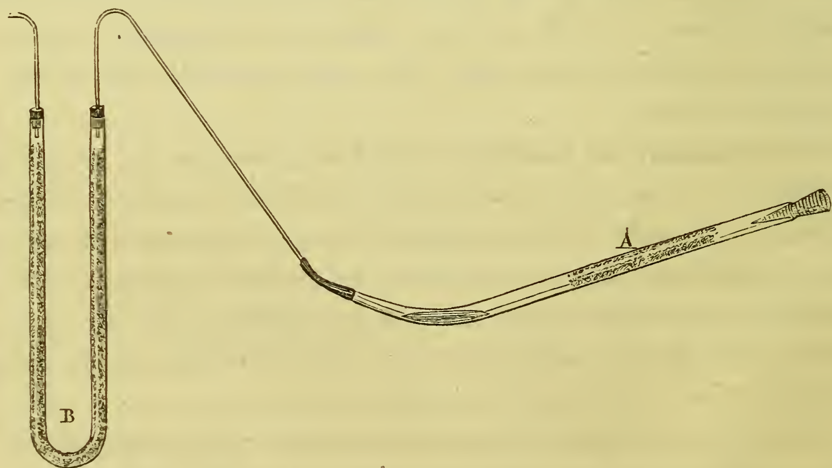
$$3\,(Fe\,S^2) = Fe^2\,S^4 + S^2,$$

comme



$$3\,(Mn\,O^2) = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

291. **Équivalent du soufre.** — M. Dumas, pour résoudre cette question, a cherché combien 5, 10, 30 grammes d'argent pur exigent de soufre pour se convertir en sulfure Ag S correspondant au protoxyde d'argent Ag O. Il a opéré la conversion de l'argent en sulfure au moyen d'un soufre distillé trois fois, puis dissous, et cristallisé deux fois dans le sulfure de carbone, et enfin lavé avec une petite quantité de ce sulfure. 20 grammes de ce soufre ne laissaient pas de résidu appréciable après leur combustion (*fig.* 135).



(Fig. 135.

L'argent était placé dans un tube incliné contenant le soufre, qui, après avoir été fondu, était dirigé en vapeur sur l'argent chauffé au rouge.

L'argent brûle dans le soufre gazeux, et se convertit en sulfure d'argent, Ag S. Pour se débarrasser de l'excès de soufre, on dirige à travers le tube un courant d'acide carbonique sec ; enfin, on fait le vide dans le tube, et on le pèse.

292. L'équivalent du soufre est 16, parce que c'est la quantité de soufre qui remplace 8 d'oxygène pour former avec les divers corps des sulfures isomorphes ou analogues aux oxydes (290), et notamment parce que c'est le poids de soufre qui entre dans l'équivalent de l'acide sulfhydrique, premier degré d'hydrogénation du soufre, dont l'analogie avec l'eau est telle qu'il doit être représenté par la formule H S, comparable à celle de l'eau H O.

En outre, ce poids de soufre est la quantité qui entre dans un équivalent d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, les deux acides les plus importants du soufre.

293. L'équivalent du soufre, rapporté à sa densité de vapeur prise à un point éloigné de celui où il se volatilise, c'est-à-dire dans les circonstances où il participe complétement aux lois de dilatation des gaz, est représenté par un volume, comme celui de l'oxygène. En effet, l'on a :

$$\frac{x}{1} = \frac{16}{8} \times \frac{1,105}{2,22}$$

$$x = \frac{17,680}{17,680} = 1$$

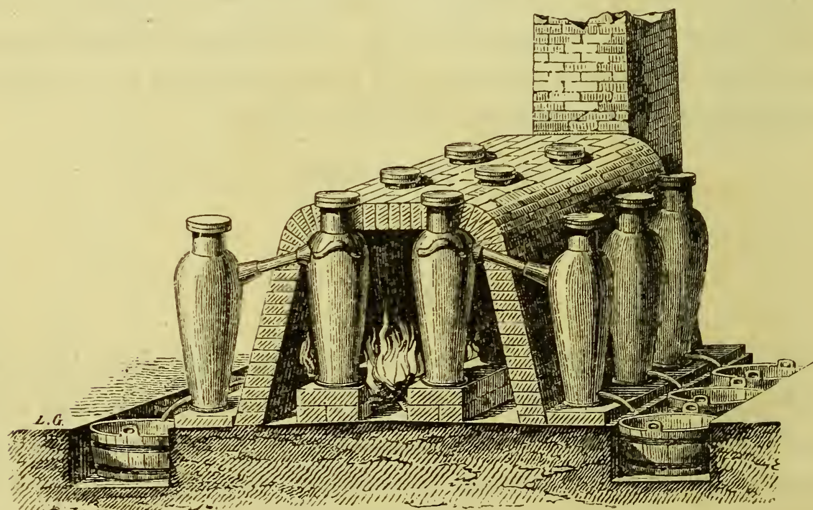
294. **État naturel.** — Le soufre se rencontre dans les contrées volcaniques. Les cendres qui obstruent certains cratères éteints en sont fortement chargées : on les nomme *solfatares*. On trouve des amas de soufre considérables dans le calcaire et dans le gypse qui appartiennent à la formation crayeuse, et c'est là son gisement principal. Il s'y trouve fréquemment associé à des cristaux de sulfate de strontiane.

La France le tire des environs de l'Etna. Si la Sicile cessait d'en fournir, les volcans de l'Islande et des îles Sandwich

en deviendraient une source abondante, et dans le cas où celle-ci nous manquerait elle-même, la France puiserait le soufre dans son propre sol, en allant le chercher dans les sulfures; le bisulfure de fer, nommé *la pyrite martiale*, contient environ la moitié de son poids de soufre et fournit, par l'action de la chaleur seule, le tiers de la quantité qu'il renferme. Pendant le blocus continental, Dartigues, médecin français, a utilisé ce sulfure pour la fabrication du soufre, et on l'emploie aujourd'hui dans la majeure partie des fabriques d'acide sulfurique.

Enfin, si, chose impossible, les sulfures devenaient insuffisants, nous aurions encore à notre disposition des bancs inépuisables de sulfates, et notamment de sulfate de chaux.

295. **Extraction.** — En Sicile, on fait subir au soufre terreux une première purification qui varie avec les localités. Elle consiste quelquefois en une distillation dans des pots en terre, chauffés deux par deux dans un fourneau, nommé *fourneau de galère* (*fig.* 136).



(Fig. 136.)

Le soufre distille et se condense dans des vases semblables, refroidis à l'air, communiquant avec les premiers. La distillation dans ces appareils imparfaits, conduite trop rapide-

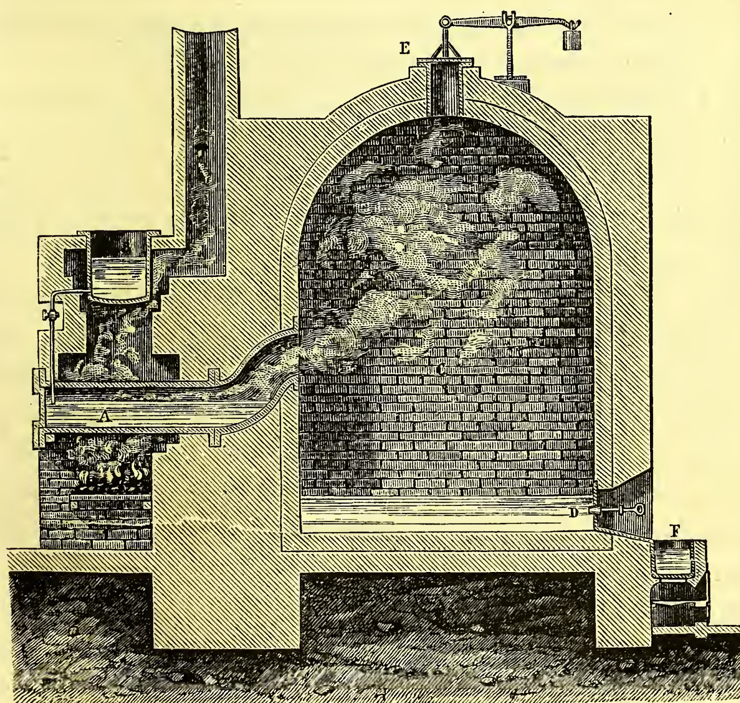
ment, donne du soufre qui contient encore 5 à 10 pour 100 de matières terreuses.

D'ordinaire on emploie un procédé qui rappelle la fabrication du charbon de bois dans notre pays.

On forme sur une sole en terre battue, légèrement inclinée, un empilage de soufre brut, en forme de voûte, qui arrive quelquefois jusqu'à contenir 2000^{mc} (40 à 60^{mc} en moyenne) de minerai (*calcarone*). On tasse cette matière et on la recouvre de terre battue, cimentée par diverses substances de façon à empêcher l'action de l'air. On ménage au centre une sorte de cheminée par laquelle on jette des tisons et on laisse à découvert sur la sole une faible partie de l'espace libre sous la voûte de façon à permettre à l'air d'entrer en petite quantité et au soufre fondu de s'écouler.

La perte en soufre brûlé atteint 25 à 30 p. 100, et c'est cependant, affirme-t-on, la méthode la plus économique.

Le soufre est soumis en France à une nouvelle distillation (*fig.* 137).



(Fig. 137.)

A, appareil distillatoire.

B, vase où le soufre fond et se débarrasse de la majeure partie des impuretés.

C, grande chambre.

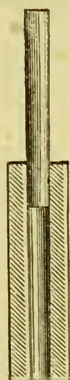
D, trou de coulée par lequel s'écoule le soufre fondu.

E, soupape par laquelle l'excès d'air dilaté par la chaleur s'échappe.

F, vase où coule le soufre qu'on doit mouler en canons.

Si l'on distille lentement le soufre, sa vapeur se condense dès qu'elle arrive dans l'air froid de la chambre, et s'attache aux parois à l'état d'une poussière ténue qu'on nomme la *fleur de soufre*. Il faut arrêter l'opération avant que les parois se soient échauffées au point de fondre le soufre; dès lors la fabrication est intermittente.

Si l'on distille le soufre très-rapidement, les parois s'échauffent, et la fusion du soufre a lieu. Il tombe sur le sol incliné de la chambre, et quand on ouvre le trou de coulée, il se déverse dans des moules en bois, entourés d'eau froide, où il se solidifie sous forme de bâtons, qu'on nomme *canons de soufre* (*fig.* 138).



(Fig. 138.)

296. **Usages du soufre.** — La consommation du soufre s'est accrue, chaque année en France, dans une proportion très-rapide, qui pouvait être considérée comme donnant la mesure des progrès réalisés par la chimie industrielle dans notre pays.

Aujourd'hui, on ne peut plus évaluer le progrès industriel à la quantité de soufre importée dans notre pays, parce que l'on emploie, dans la fabrication de l'acide sulfurique, beaucoup de pyrite de fer, prise dans notre propre sol, en place du soufre étranger.

Ses principaux emplois sont : la fabrication de l'acide sulfurique, de la poudre, des allumettes, et le soufrage de la vigne.

On s'en sert pour le scellement du fer dans la pierre. C'est un emploi regrettable, car le soufre et le fer s'unissent en présence de l'humidité, et le sulfure de fer, qui se forme, provoque l'oxydation du fer ; il en résulte une augmentation de

volume qui fait éclater la pierre. Le mieux serait de revenir au procédé de scellement, usité dans un certain nombre de constructions du moyen âge, qui consiste dans l'emploi de la litharge, corps fusible, alcalin, électro-positif, et n'ayant pas sur le fer l'action énergique que possède un agent aussi électro-négatif que le soufre. Dans la restauration de la Sainte-Chapelle, on a retrouvé des scellements de cette nature parfaitement intacts *M. Dumas.*

On l'emploie aussi pour le moulage des médailles; on recouvre ces médailles de plombagine, pour leur donner l'aspect métallique.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

297. On connaît sept combinaisons oxygénées du soufre; toutes sont acides. Ce sont :

l'acide	hyposulfureux....	S^2O^2...........	48
—	sulfureux........	SO^2...........	32
—	hyposulfurique....	S^2O^5...........	72
—	sulfurique........	SO^3...........	40

et trois autres, qui, ne pouvant pas être nommées dans notre système de nomenclature, ont reçu les noms

d'acide	hyposulfurique monosulfuré...	S^3O^5..	88
—	hyposulfurique bisulfuré......	S^4O^5..	104
—	hyposulfurique trisulfuré......	S^5O^5..	120

Cette progression régulièrement croissante du soufre dans l'acide hyposulfurique et les trois derniers acides les a fait réunir en un groupe qu'on nomme la série thionique (Θεῖον, le soufre).

L'acide	hyposulfurique...........	S^2O^5	est l'acide	dithionique
—	hyposulfurique monosulfuré	S^3O^5	»	trithionique
—	hyposulfurique bisulfuré...	S^4O^5	»	tétrathionique
—	hyposulfurique trisulfuré...	S^5O^5	»	pentathionique.

Enfin, M. Schutzenberger a découvert un composé à la fois oxygéné et hydrogéné, nommé l'acide hydrosulfureux $S^2 O^3 H$.

ACIDE SULFUREUX.

$$SO^2 = 32$$

S	=	50...	16...	1^v
O^2	=	50...	16...	2^v
SO^2	=	100...	32...	2^v

Gaz très-soluble, liquéfiable à —10°, solidifiable à — 75°.

Rôle chimique. Agent très-réducteur par suite d'une grande tendance à se changer en acide sulfurique.

État naturel. — Le gaz sulfureux s'échappe en grande quantité de la bouche des volcans. C'est au dégagement de ce corps qu'il faut attribuer la mort de Pline le naturaliste, lors de l'éruption du Vésuve, l'an 79 de notre ère.

Historique. — Cet acide a été obtenu de toute antiquité, car c'est lui qui est la cause de l'odeur suffocante qu'on ressent dans la combustion du soufre; mais il n'a été distingué que par Stahl. Priestley l'a isolé à l'état de pureté, en 1774. On doit à Gay-Lussac et à Berzélius la découverte de ses principales propriétés et de sa composition.

298. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore, d'une odeur très-forte, qui provoque immédiatement la toux. Sa densité est 2,234.

Liquéfaction. — Elle s'opère, sous la pression ordinaire, à la température de — 10° (*fig.* 139).

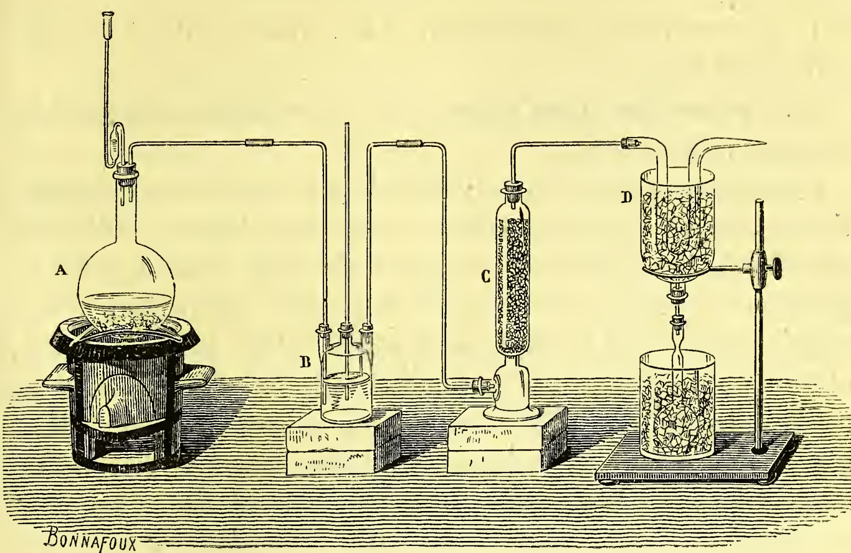
A, ballon producteur du gaz sulfureux.

B, flacon dessiccateur contenant de l'acide sulfurique.

C, éprouvette contenant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique.

D, tube en U refroidi par un mélange de 2 parties de glace et de 1 partie de sel pilé.

L'acide liquéfié se recueille dans un vase, plongé lui-même dans un mélange de glace et de sel. Le liquide y tombe dès



(Fig. 139.)

qu'il se forme, et il n'est plus exposé à être entraîné par le peu de gaz sulfureux qui ne se condense pas.

L'acide sulfureux liquide a pour densité 1,45; il bout à — 10° et se solidifie à — 75°.

Il fournit un froid très-intense par son évaporation rapide à l'air, car, si l'on en imbibe une étoffe qui entoure une boule de verre pleine d'eau, ce liquide se gèle. Quand on active cette évaporation au moyen du vide, on arrive à congeler du mercure placé sous la machine pneumatique dans le même vase que l'acide sulfureux. La température qu'on obtient par ce moyen est extrêmement basse, car on peut aller jusqu'à — 68°. M. Bussy s'en est servi pour liquéfier l'ammoniaque, le chlore, le cyanogène. Ces liquéfactions se réalisent plus facilement par une méthode due à MM. Drion et Loir. On fait arriver le gaz dans un tube en verre entouré d'un manchon contenant l'acide sulfureux liquiéfié, et on fait passer un courant d'air dans cet acide. L'acide sulfureux s'évapore rapidement, et cette évaporation produit un froid intense.

La liquéfaction facile de l'acide sulfureux nous fait prévoir deux nouvelles propriétés de ce gaz : il ne suit pas régulièrement la loi de Mariotte, et il se contracte beaucoup plus que

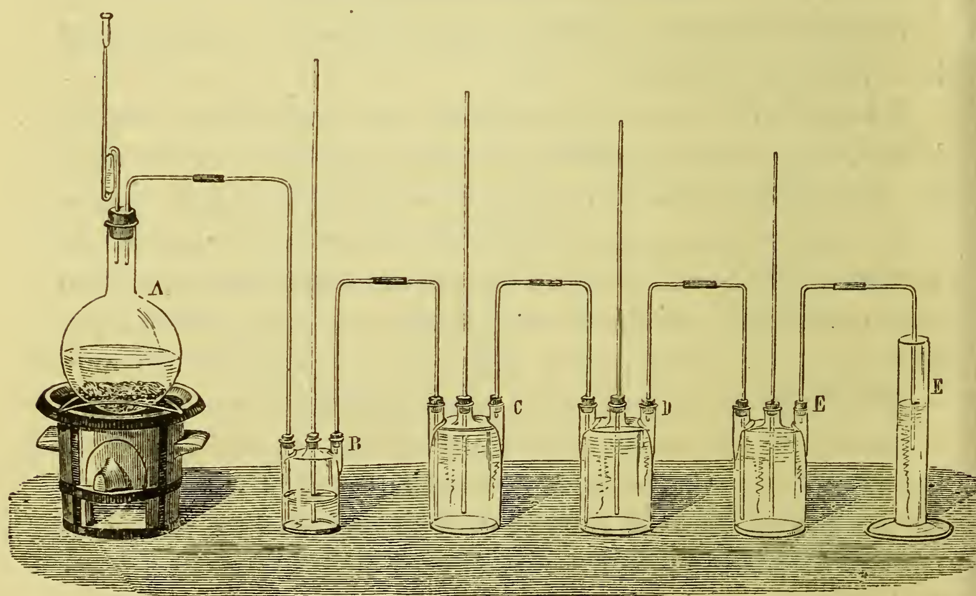
l'air pour un même accroissement de pression; il est très-soluble dans l'eau.

299. **Solubilité dans l'eau.** — L'eau en dissout environ 50 fois son volume à 15°.

On éprouve une grande difficulté pour préparer cette solution à l'état de pureté parfaite, parce que l'acide sulfureux absorbe immédiatement l'oxygène de l'air, quand il est en présence de l'eau, pour former de l'acide sulfurique. Il faut employer de l'eau, parfaitement purgée d'air par l'ébullition, et faire arriver le gaz, ne contenant plus d'air, dans un flacon rempli de cette eau et retourné sur le mercure. Lorsqu'on n'a pas besoin d'une solution d'acide sulfureux chimiquement pure, on la prépare économiquement dans l'appareil de Woulf, en chauffant de la braise avec de l'acide sulfurique (*fig.* 140).



$$C + 2(SO^3, HO) = CO^2 + 2SO^2 + 2HO.$$



(Fig. 140.)

La solution contient, il est vrai, de l'acide carbonique, mais ce gaz est extrêmement peu soluble dans l'eau et ne produit pas de réaction chimique. De plus, il chasse l'air de l'at-

mosphère du vase, et il empêche l'oxydation de l'acide sulfureux.

299 *bis*. **Action de la chaleur.** — L'acide sulfureux se dissocie par la chaleur. M. H. Sainte-Claire Deville l'a établi par l'emploi d'une méthode très-ingénieuse qui consiste dans l'emploi de deux tubes concentriques dont l'un, le tube extérieur, est en porcelaine et l'autre, le tube intérieur, est en laiton argenté. Ce système étant muni de bouchons et de tubes convenables est porté au rouge vif dans un fourneau, après avoir mis en rapport le tube intérieur avec un appareil qui y lance d'une façon continue de l'eau froide, et le tube extérieur avec une source d'acide sulfureux. Par cette disposition le tube en laiton est maintenu à la température de l'eau froide, tandis que le tube en porcelaine atteint des températures très-élevées. L'expérience a eu lieu vers 1200°. Après quelques heures, l'argent qui recouvrait l'extérieur du tube froid était fortement noirci par la formation de sulfure, et il était mêlé à de l'acide sulfurique anhydre : ce qui démontre une décomposition du gaz sulfureux en soufre et en oxygène, lequel s'est combiné à l'acide sulfureux pour donner l'anhydride sulfurique.

300. **Action de l'oxygène.** — L'acide sulfureux sec est sans action sur l'oxygène dans les conditions ordinaires; une bougie allumée s'éteint, dans l'acide sulfureux et devient ensuite plus difficile à rallumer. On tire parti de cette propriété, pour l'extinction des feux de cheminée, en jetant du soufre allumé, dans l'âtre, après avoir appliqué un drap mouillé contre la cheminée. La suie embrasée s'éteint, parce que le soufre, en brûlant, absorbe l'oxygène nécessaire à la combustion et que, d'autre part, l'acide sulfureux, en passant dans la cheminée, imprègne la suie et lui enlève sa combustibilité. L'acide sulfureux n'entretient pas la respiration. Il agit même, d'une façon énergique et très-fâcheuse, comme l'a montré certainement à chacun de nous l'inhalation involontaire d'une faible partie de la petite quantité d'acide sulfureux produite quand on enflamme une allumette chimique.

Action de l'oxygène en présence des corps poreux, de l'eau, des bases. — L'acide sulfureux et l'oxygène secs réa-

gissent en présence de l'éponge de platine légèrement chauffée; il se dégage, à l'extrémité de l'appareil, une épaisse fumée due à l'action de l'humidité de l'air sur l'acide sulfurique anhydre qui a pris naissance dans ces circonstances.

L'eau et les bases exaltent, comme le platine spongieux, l'affinité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, et nous avons vu la difficulté qu'on éprouve à préparer de l'acide sulfureux pur en dissolution; sa conservation n'est possible que dans des vases absolument pleins d'eau bouillie.

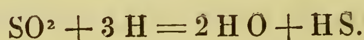
Cette avidité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, en présence de l'eau, rend compte de l'existence de l'acide sulfurique dans l'eau de pluie qui tombe dans les grands centres manufacturiers; la houille, en brûlant, dégage dans l'air de l'acide sulfureux provenant du soufre des pyrites qui s'y trouvent généralement. L'eau pluviale à Manchester peut renfermer 1 centigramme d'acide sulfurique par litre.

L'oxydation facile de l'acide sulfureux est le trait saillant de son histoire, et l'on tire parti de cette faculté pour le séparer des autres gaz, et notamment de l'acide carbonique qui est absorbé comme lui par les solutions alcalines. Si l'on agite avec du bioxyde de plomb un mélange de gaz sulfureux et carbonique, ce dernier reste inaltéré, et l'acide sulfureux est changé en une matière blanche, solide, le sulfate de plomb, PbO, SO^3.

L'acide sulfureux jouit aussi de la propriété de ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, l'acide iodique à ses éléments, et de décolorer le permanganate de potasse en donnant du sulfate de protoxyde de manganèse.

301. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène attaque l'acide sulfureux, au rouge, pour donner de l'eau et du soufre.

Si l'hydrogène et l'acide sulfureux se produisent dans le même appareil, il se forme, à la température ordinaire, de l'acide sulfhydrique et de l'eau :



$$SO^2 + 3H = 2HO + HS.$$

Car si, après avoir introduit quelques gouttes d'acide sulfufureux dans un appareil à hydrogène, on fait rendre le gaz

hydrogène dans une solution d'acétate de plomb, il se forme un précipité noir qui est du sulfure de plomb.

302. **Action de l'acide azotique.** — Quand on introduit une ampoule pleine d'acide azotique dans un flacon renfermant du gaz sulfureux, il se produit aussitôt des vapeurs rutilantes :



$$Az\,O^5, H\,O + S\,O^2 = Az\,O^4 + S\,O^3, H\,O.$$

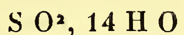
Si l'on ajoute au mélange une quantité d'eau suffisante, l'acide hypoazotique est détruit et changé complétement en bioxyde d'azote et en acide azotique.

La préparation de l'acide sulfurique est basée sur ces réactions.

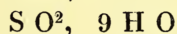
Action de l'acide hypoazotique. — L'acide hypoazotique, enfermé dans un tube scellé à la lampe avec de l'acide sulfureux liquide, réagit sur lui, et fournit, outre de l'acide azoteux, un composé cristallisé dont la formule est $S^2\,Az\,O^9$.

Ce corps est décomposé par l'eau en acide sulfurique, en acide azotique, et en bioxyde d'azote. On observe quelquefois sa production dans les chambres de plomb où l'on fabrique l'acide sulfurique; il s'y montre sous forme de cristaux qu'on nomme *cristaux des chambres de plomb*. Leur présence indique que la vapeur d'eau, nécessaire à la réaction, est en quantité insuffisante dans l'appareil.

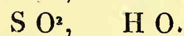
Action de l'eau. — L'acide sulfureux forme avec l'eau trois hydrates peu stables, qui se décomposent au-dessus de 0°. Leurs formules sont :



$$S\,O^2, 14\,H\,O$$



$$S\,O^2, 9\,H\,O$$

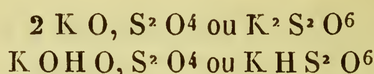


$$S\,O^2, H\,O.$$

303. **Action des bases.** — L'acide sulfureux rougit d'abord le tournesol bleu, puis il le décolore en vertu d'une propriété spéciale. Les sulfites alcalins sont solubles; l'acide sulfureux est peu énergique, car ces sels bleuissent le tournesol rouge. Il existe deux séries de sels :

les sulfites appelés *neutres*... $M O, S O^2$
les sulfites dits *bisulfites*.... $M O H O, 2 S O^2$.

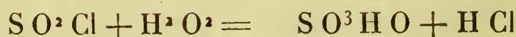
L'acide sulfureux offre donc une différence capitale avec l'acide azotique, car celui-ci ne fournit qu'une seule série de sels. On exprime cette différence en disant que l'acide azotique est monobasique, tandis que l'acide sulfureux est bibasique (318). Il serait rationnel de doubler la formule SO^2 : dans ce cas les formules de ces sels sont :



$$2 K O, S^2 O^4 \text{ ou } K^2 S^2 O^6$$
$$K O H O, S^2 O^4 \text{ ou } K H S^2 O^6$$

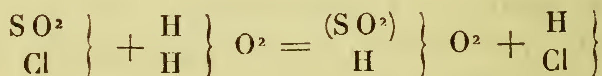
Le second ne diffère du premier que par ce fait, que l'hydrogène de l'acide n'y est remplacé qu'à moitié par le métal.

304. **Action du chlore.** — Lorsqu'on expose un mélange de volumes égaux de chlore et de gaz sulfureux secs à l'action du soleil, il y a production d'un liquide, doué d'une odeur suffocante, bouillant à 77° (*M. Regnault*). Ce chlorure, $S O^2 Cl$, a été appelé par ce savant l'*acide chlorosulfurique,* parce qu'il peut être envisagé comme de l'acide sulfurique dans lequel le tiers de l'oxygène a été remplacé par du chlore. Ce n'est pas un acide, car il se détruit au contact de l'eau et des bases; en effet on a :



$$S O^2 Cl + H^2 O^2 = S O^3 H O + H Cl$$

ou

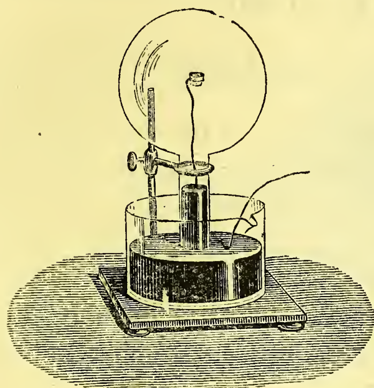


$$\left.\begin{matrix} S O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} (S O^2) \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Ces formules montrent que l'acide sulfurique peut être envisagé comme un dérivé de l'eau par la substitution de 1 équivalent de SO^2 à H. Nous verrons (320) qu'il serait rationnel de doubler les divers termes de cette dernière égalité.

305. **Action des matières organiques.** — L'acide sulfureux décolore plusieurs substances végétales et animales, soit parce qu'il enlève à la matière colorante une partie de l'oxygène qu'elle contient, soit parce qu'il forme avec elle une combinaison incolore.

Ce dernier cas se présente avec la rose, car cette fleur, décolorée par l'acide sulfureux, reprend sa couleur quand on la traite par de l'acide sulfurique étendu qui chasse l'acide sulfureux.



(Fig. 141.)

Synthèse de l'acide sulfureux. — On remplit un ballon d'acide sulfureux sec, jusqu'à un niveau déterminé, et on y brûle du soufre placé dans une petite coupelle (*fig.* 141).

L'acide sulfureux, qui en résulte, occupe un volume un peu moindre que celui de l'oxygène; mais cette diminution, qui est excessivement faible, est due à une circonstance accidentelle, à ce que le gaz sulfureux se contracte plus que l'oxygène, parce qu'il est très-près de son point de liquéfaction.

Admettons que le volume soit identique après la combustion, et retranchons de

la densité de l'acide sulfureux..	2,234
» l'oxygène	1,106
Il reste le nombre	1,128

qui est sensiblement la moitié de 2,22, nombre qui représente la densité du soufre.

En conséquence : 1 volume d'acide sulfureux contient 1 volume d'oxygène et $\frac{1}{2}$ volume de soufre, et, comme les équivalents en vapeur du soufre et de l'oxygène sont égaux à 1, les quantités en poids de soufre et d'oxygène qui sont dans l'acide sulfureux sont entre elles comme

8, poids de 1/2 équivalent de soufre
et 8, poids de 1 équivalent d'oxygène.

L'analyse de l'acide sulfurique nous montrera que cette composition, déduite approximativement de la synthèse précédente, est rigoureusement vraie.

Équivalent. — Si l'on rapporte la composition de l'acide sulfureux à l'équivalent du soufre 16, on voit :

1° Que sa formule est SO^2, puisqu'il est formé

de 1 équivalent de soufre........	16
et de 2 équivalents d'oxygène....	16
	32

2° Que cette formule correspond à 2 volumes de vapeur, puisque 2 équivalents d'oxygène représentent 2 volumes de ce gaz, et que l'acide sulfureux contient un volume d'oxygène, égal au sien ;

3° Que ces 2 volumes sont formés avec condensation de $\frac{1}{3}$ par la combinaison de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de soufre, comme le sont 2 volumes d'eau, de protoxyde d'azote et d'acide hypoazotique.

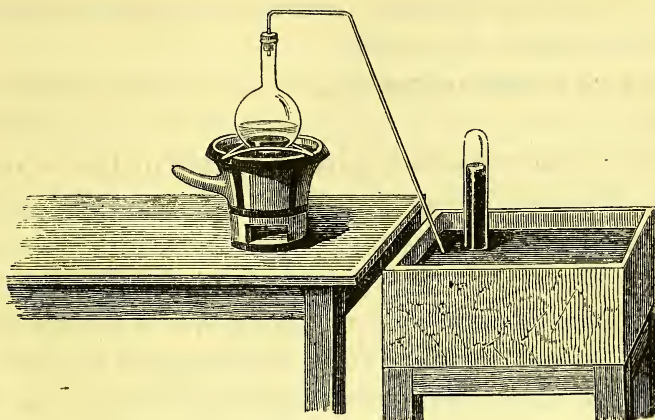
Vérification. La formule SO^2 fournit 32 pour équivalent de cet acide. Sa capacité de saturation vérifie cette formule et cet équivalent : en effet, il faut employer précisément 32 d'acide sulfureux pour former des sulfites neutres, MO, SO^2 (52) avec 47 de potasse contenant 39 de potassium et 8 d'oxygène, etc.

Il serait plus logique de doubler cette formule et de prendre pour équivalent $64 = S^2O^4$ (318).

306. **Préparation.** — L'acide sulfureux se produit toutes les fois qu'on brûle du soufre dans l'air. Il est alors toujours mélangé à de l'oxygène et de l'azote, et ce moyen ne peut pas servir à le préparer à l'état de pureté.

Le principe de son extraction est la désoxydation partielle de l'acide sulfurique : les agents désoxydants, dont on fait usage, sont le mercure, le cuivre et le charbon. Des métaux plus oxydables, comme le fer et le zinc, ne peuvent être employés, car ils décomposeraient l'eau et fourniraient de l'hydrogène.

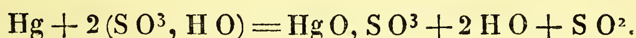
Quand on se propose d'obtenir l'acide sulfureux à l'état de gaz, il convient d'employer le mercure, et il faut opérer sur la cuve à mercure, parce que la solubilité de ce gaz dans l'eau est considérable (*fig.* 142.). On verse 20 à 40 gr. de mer-



(Fig. 142.)

cure dans un ballon, ayant une contenance de 100 à 150 centimètres cubes, et on le remplit à moitié d'acide sulfurique monohydraté. On chauffe progressivement, et, quand le gaz qui se dégage se dissout en totalité dans l'eau, on le recueille.

La réaction est exprimée par l'égalité :



$$Hg + 2(SO^3, HO) = HgO, SO^3 + 2HO + SO^2.$$

1 équivalent d'acide sulfurique est décomposé et perd le tiers de son oxygène, qui se porte sur 1 équivalent de mercure, pour former une base qui s'unit au deuxième équivalent d'acide sulfurique. Le sulfate de mercure se précipite en cristaux blancs dans la liqueur. Les 2 équivalents d'eau sont retenus par le grand excès d'acide sulfurique qu'on a introduit dans le ballon précisément pour cet objet.

L'attaque de l'acide sulfurique par la tournure de cuivre est moins régulière ; au début, il se produit un boursouflement très-considérable, et la matière déborderait si l'on ne retirait pas à ce moment une partie du feu. Cette circonstance conduit à employer du cuivre en lames épaisses au lieu de cuivre en copeaux; la réaction est moins brusque dans ce cas. La théorie de la réaction est moins nette aussi, car il se forme, outre le sulfate de cuivre, un peu de sulfure et d'oxysulfure de cuivre.

Avec le charbon l'on obtient de l'acide sulfureux mêlé

toujours d'acide carbonique; ce corps ne peut donc pas servir quand on a besoin de gaz pur.

Usages de l'acide sulfureux. — Le blanchiment des tissus animaux ne peut pas être opéré par le chlore, qui est l'agent de décoloration ordinaire, parce que les matières animales sont détruites par cet agent; on se sert de l'acide sulfureux pour décolorer la laine, la soie, les tissus insufflés, les cordes et la colle de poisson.

Cette opération se fait à Lyon, sur une très-grande échelle, pour le blanchiment de la soie. On suspend les écheveaux mouillés dans des chambres en briques, et l'on brûle du soufre, placé dans une terrine, sur le sol des chambres. Au bout de quelques heures on retire les tissus, et on les lave avec une eau alcaline pour faire disparaître l'acide qui les imprègne.

On enlève également les taches de fruit ou de vin sur les vêtements en brûlant du soufre sous un cornet de papier qui fait l'office de cheminée; la pointe ouverte du cornet est placée au dessous de la tache légèrement imbibée d'eau.

On l'utilise pour muter les sirops, et l'on empêche les vins de tourner au vinaigre en brûlant une mèche soufrée dans les tonneaux.

Enfin, on en tire parti en médecine pour le traitement des maladies cutanées, la guérison des dartres, la destruction de la gale.

ACIDE SULFURIQUE.

On le connaît à l'état anhydre et à l'état hydraté.

$$SO^3 = 40$$

S	=	40...	16...	1v
O^3	=	60...	24...	3v
SO^3	=	100...	40...	2v

Il est cristallisé, il fume à l'air.

C'est un corps non acide par lui-même.

Historique. — Il a été découvert et étudié par M. Bussy.

307. **Propriétés.** — Il est en longues aiguilles, ou en

houppes soyeuses et brillantes. Il fond à 18°, et il se volatilise vers 30° lorsqu'on vient de le préparer, mais il se change, peu à peu, en une modification isomérique qui ne fond plus qu'à 100° environ.

Sa propriété saillante est son extrême avidité pour l'eau. Il répand à l'air d'épaisses fumées. Elles sont dues : 1° à ce que ce corps, très-volatil, se répand immédiatement en vapeur dans l'air : ce qu'on exprime en disant qu'il a une tension de vapeur très-forte à la température ordinaire ; 2° à ce qu'il est très-avide d'eau et qu'il s'empare de l'humidité de l'air ; 3° à ce qu'il forme un hydrate qui, ayant une tension de vapeur à peu près nulle, ne peut pas rester invisible dans l'air, mais qui se précipite sous forme de brouillard.

On a la preuve de sa grande affinité pour l'eau, en jetant de l'acide sulfurique anhydre dans l'eau. La chaleur produite est tellement grande qu'on entend le bruit qu'occasionne dans l'eau l'immersion d'un corps porté au rouge. Si l'on faisait la même expérience, d'une façon inverse, en jetant de l'eau dans l'acide, la température atteindrait le rouge, et le vase serait brisé.

On a l'habitude de nommer ce corps l'*acide anhydre*, mais il ne rougit nullement le papier de tournesol sec, et, si on le mouille, l'action acide doit être attribuée à l'acide hydraté.

Préparation. — Lorsqu'on fait arriver sur de la mousse de platine, légèrement chauffée, un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux secs, il se dégage des fumées blanches d'acide anhydre qu'on condense en un ballon entouré de glace (*fig.* 143).

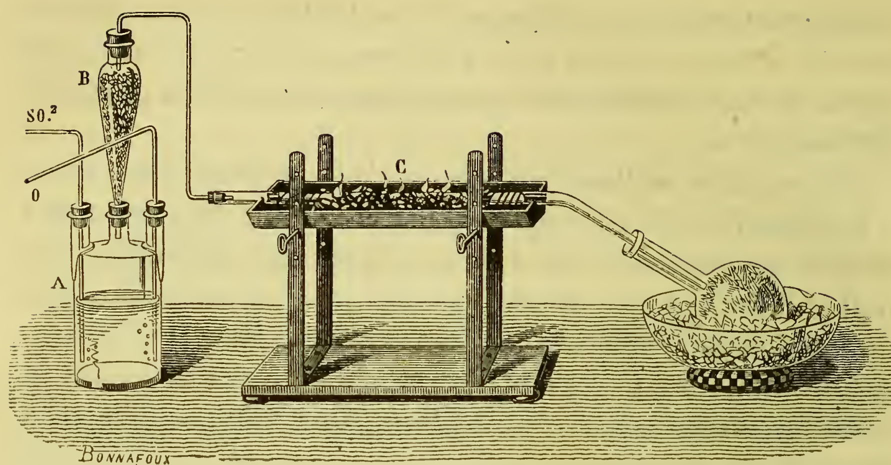
A, flacon dessiccateur renfermant de l'acide sulfurique.

B, allonge contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

C, tube renfermant de la mousse de platine.

Ce moyen est lent, et on lui substitue toujours le suivant : on distille un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté, qu'on trouve dans le commerce sous les noms d'*acide sulfurique de Nordhausen*, ou d'*acide sulfurique fumant*. Les fumées, qui lui ont fait donner ce der

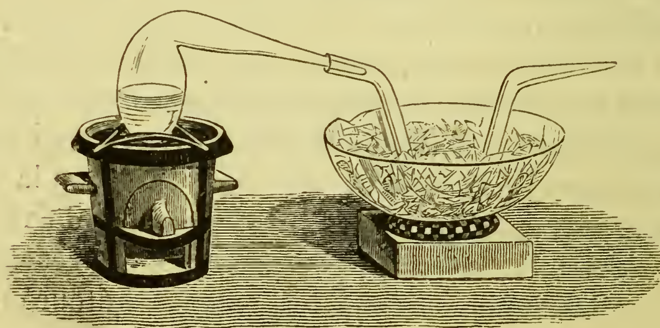
20.



(Fig. 143.)

nier nom, sont précisément dues à la volatilisation de l'acide anhydre qu'il contient.

On chauffe l'acide fumant, vers 40° ou 50°, dans une cornue en verre adaptée sans bouchon à un tube recourbé plongeant dans de la glace (*fig.* 144). L'acide sulfurique anhydre distille

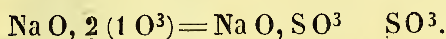


(Fig 144.)

seul, car l'acide monohydraté bout à 338°. Quand il ne se dégage presque plus de vapeurs, on arrête l'opération, et, si l'on veut conserver les aiguilles blanches et soyeuses d'acide anhydre, qui se sont condensées dans le récipient, il faut se hâter de fermer à la lampe ses deux extrémités.

Le bisulfate de potasse ou de soude anhydre, chauffé dans une cornue en grès, fournit également de l'acide sulfurique anhydre. Ce moyen est rarement employé, en raison. de la

difficulté qu'on éprouve à chasser toute l'eau de ces bisulfates, et surtout en raison de la température élevée, qui est nécessaire, et à laquelle l'acide sulfurique se détruit en partie.

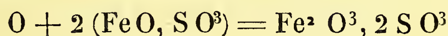


$$NaO, 2(1O^3) = NaO, SO^3 \quad SO^3.$$

ACIDE SULFURIQUE FUMANT OU DE NORDHAUSEN.

308. On désigne cet acide sous ce dernier nom parce qu'à l'origine on le préparait dans les environs de Nordhausen, en Saxe. C'est un mélange qui se rapproche, par sa constitution, d'un semi-hydrate d'acide sulfurique $HO, 2SO^3$ (315), Il est liquide, brun, oléagineux, fumant. On s'en sert presque exclusivement pour effectuer la dissolution de l'indigo; il est préféré à l'acide monohydraté, malgré la différence du prix (1 fr. 40 au lieu de 0 fr. 20), parce que l'indigo ne se dissout bien que dans un acide très-concentré, et surtout parce que cet acide ne peut pas contenir de produits nitreux qui jaunissent l'indigo.

Voici comment M. Peligot a vu préparer cet acide en Bohême. On grille la pyrite FeS^2 à l'air, on lessive le sulfate de fer, FeO, SO^3, qui résulte de cette oxydation, et on le fait cristalliser. Les eaux mères, qui ont commencé à se peroxyder pendant cette opération, sont évaporées à sec en présence de l'air : le sulfate de protoxyde de fer est changé en sous-sulfate de peroxyde.



$$O + 2(FeO, SO^3) = Fe^2O^3, 2SO^3$$

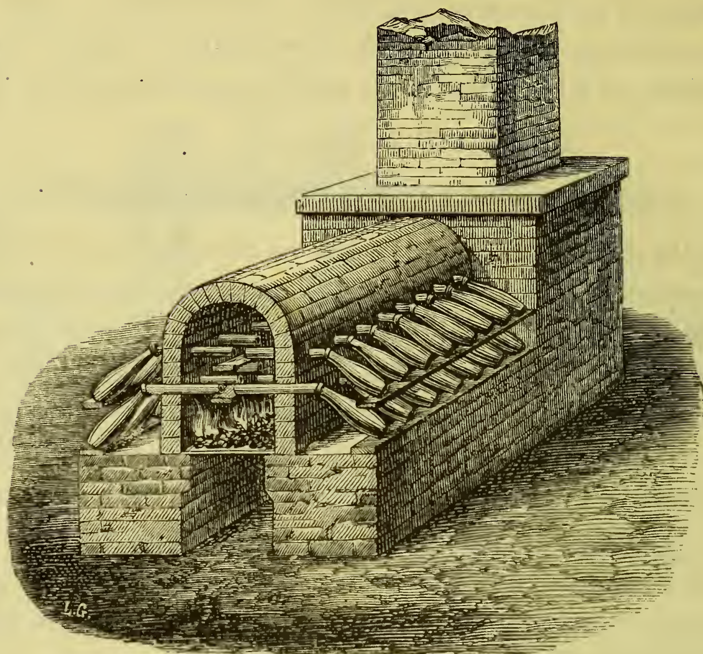
On dessèche ce sel jusqu'à ce qu'il commence à répandre des fumées blanches d'acide sulfurique, et on l'introduit dans des tubes en terre placés, horizontalement, les uns à côté des autres, dans un fourneau de galère (*fig.* 145).

Le sulfate se détruit

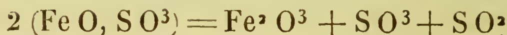


$$Fe^2O^3\, 2SO^3 = Fe^2O^3 + 2SO^3$$

et dégage un mélange d'acide anhydre et d'acide monohydraté, parce que la déshydratation de ce sel n'est jamais complète. Il se forme aussi de l'acide sulfureux, parce qu'il reste du sulfate de protoxyde de fer qui se décompose de la façon suivante :



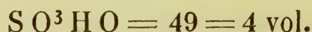
(Fig. 145.)



$$2\,(Fe\,O, S\,O^3) = Fe^2\,O^3 + S\,O^3 + S\,O^2$$

L'acide est recueilli dans des tubes en terre inclinés, placés en dehors du fourneau. Le peroxyde de fer, $Fe^2\,O^3$, reste dans les cornues.

ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ.



$$S\,O^3\,H\,O = 49 = 4 \text{ vol.}$$

Cet acide fond à + 10°,5; il bout à + 338° Il est remarquable par une extrême acidité et par une avidité considérable pour l'eau.

Historique. — On attribue la découverte de ce corps à Basile Valentin, qui vivait au quinzième siècle, mais il en était déjà question au dixième siècle, et Albert le Grand le décrit, d'une façon non douteuse, sous le nom de *soufre des philosophes*. On le désigna longtemps par le nom d'*huile de vitriol*, parce qu'il coule comme une huile, et qu'on l'obtenait par la calcination du sulfate de fer, nommé le *vitriol vert*.

État naturel de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique se rencontre rarement à l'état de liberté dans la nature ; cependant nous avons indiqué sa présence dans la pluie

qui tombe dans les grands centres manufacturiers comme à Manchester, où l'on en trouve un centigramme par litre (300). Plusieurs cours d'eau en renferment également : ainsi un litre du Rio Vinagre (Amérique du Sud) en contient environ 2 grammes, et un litre d'eau de Tuscarora, près Brantford (Amérique), en donne plus de 4 grammes.

Il se rencontre, au contraire, très-abondamment dans la nature, combiné aux bases ; ainsi, le sulfate de chaux forme dans le sol des masses extrêmement considérables.

FABRICATION.

309. **Principe.** — Le principe de cette fabrication est l'action de l'air sur le soufre.

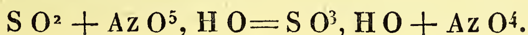
Elle est exécutée avec tant de précision, aujourd'hui, qu'on obtient sensiblement le rendement théorique. Comme, en définitive, l'oxygène et l'eau qui s'ajoutent au soufre sont sans valeur, l'acide sulfurique coûte moins, à poids égal, que le soufre, car on a 100 kilogr. d'acide sulfurique monohydraté, délayé dans l'eau, pour 9 francs, ou bien 1 kilogr. pour 9 centimes.

Nous avons vu, dans l'étude de l'acide sulfureux (300), que ce dernier corps absorbe l'oxygène en présence de l'eau. Comme cette action serait trop lente, on se sert d'un intermédiaire qui, puisant l'oxygène dans l'air, le cède à l'acide sulfureux : cet intermédiaire est l'acide azotique.

Tous les éléments de la réaction nous sont connus.

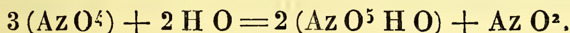
1° Le soufre chauffé à l'air se change en acide sulfureux.

2° L'acide sulfureux décompose l'acide azotique, et se transforme en acide sulfurique (302),



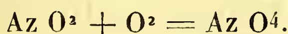
$$SO^2 + AzO^5, HO = SO^3, HO + AzO^4.$$

3° L'acide hypoazotique, en contact avec une quantité d'eau suffisante, fournit de l'acide azotique et du bioxyde d'azote,



$$3(AzO^4) + 2HO = 2(AzO^5 HO) + AzO^2.$$

4° Le bioxyde d'azote, en présence de l'air, régénère l'acide hypoazotique (249),



$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

Comme l'acide hypoazotique reproduit l'acide azotique sous l'influence de l'eau, il en résulte qu'une quantité définie d'acide azotique, introduite une première fois dans le roulement de cette fabrication, est susceptible, théoriquement du moins, de transformer en acide sulfurique une quantité indéfinie d'acide sulfureux.

Dans cette théorie, qui est généralement admise, c'est l'acide azotique qui joue le rôle capital. Or, il est difficile d'admettre qu'il en soit ainsi, parce que l'acide azotique très-dilué, tel qu'il se trouve dans les chambres, n'est que difficilement attaqué par l'acide sulfureux, et que l'acide nitrique, non chargé de produits nitreux, fût-il même concentré, n'exerce qu'une action faible sur l'acide sulfureux.

Au contraire, l'acide nitrique agit énergiquement sur l'acide sulfureux quand il contient des produits nitreux, et l'on observe que si l'on ajoute de l'acide nitrique à de l'acide sulfureux, puis que si l'on expose ce mélange à l'action de l'acide sulfureux, le mélange bleuit par la formation d'acide azoteux; l'acide hypoazotique est, de son côté, réduit en acide azoteux par l'acide sulfureux.

Inversement, le bioxyde d'azote est transformé en acide azoteux lorsqu'un excès de ce corps se trouve en présence de l'air.

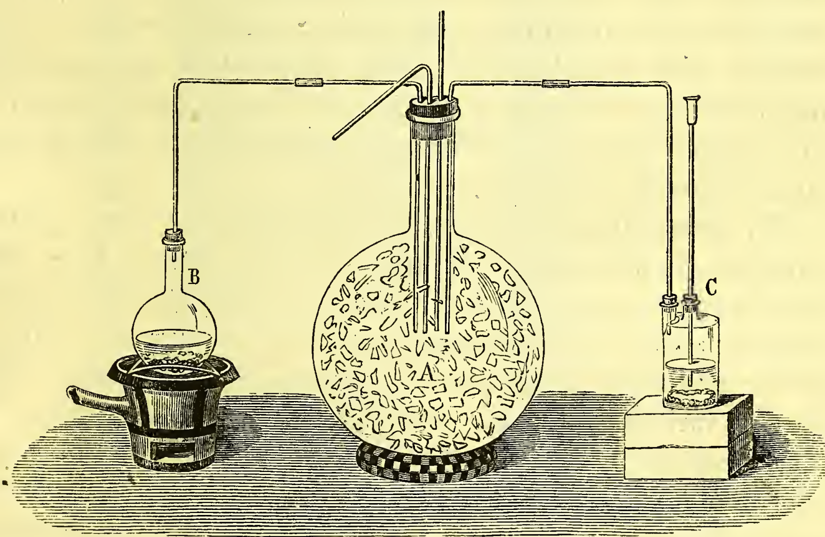
En conséquence, l'acide azoteux doit se former dans les chambres de plomb par suite des diverses réactions précédentes, et y jouer un rôle considérable.

Perte d'acide hypoazotique. — Ce gaz ne doit pas se perdre; mais comme il faut, pour que les réactions marchent régulièrement, qu'il y ait un tirage très-fort dans l'appareil, ce tirage entraîne sans cesse de l'acide hypoazotique par la cheminée de l'usine, et l'on est obligé de remplacer par du nouvel acide azotique les composés oxygénés de l'azote qui échappent à la réaction. L'acide nitrique, ayant une valeur considérable par rapport à celle de l'acide sulfurique, la grande préoccupation du fabricant est de laisser perdre le moins possible d'acide azotique; on a fait de tels progrès dans cette voie que la consommation de cet acide, qui était autrefois de 10 kilog. par 100 kilog. de soufre, a été

successivement abaissée à 8, 6, 5 kilog., et elle est aujourd'hui réduite à 2 ou 3 kilog. environ.

La perte de l'acide hypoazotique n'est pas seulement due à l'entraînement dans la cheminée d'appel; lorsque la quantité de vapeur d'eau qui circule dans les appareils est trop faible, il se forme la combinaison S^2 Az O^9 (302), qui est dissoute par l'acide sulfurique. En outre on a signalé dans ces temps derniers la formation d'une petite quantité de protoxyde d'azote résultant de la réduction du bioxyde d'azote par le gaz sulfureux. Ce protoxyde ne réagit pas sur l'acide sulfureux, et il est entraîné au dehors.

Production de l'acide sulfurique dans les laboratoires. — On met en évidence la formation de l'acide sulfurique, et en même temps les réactions qui lui donnent naissance, par l'appareil suivant (*fig.* 146), dans lequel on produit



(Fig. 146.)

en petit les réactions qui se passent en grand dans la fabrication. Cet appareil permet également d'obtenir les *cristaux des chambres de plomb*, dont nous avons parlé (302), cristaux qu'autrefois on croyait, à tort, être l'origine de la formation de l'acide sulfurique.

A, ballon de 15 à 20 litres dans lequel pénètrent quatre tubes,

C, vase producteur de bioxyde d'azote,

B, » » d'acide sulfureux.

On peut envoyer dans le ballon de la vapeur d'eau et de l'air par les autres tubes.

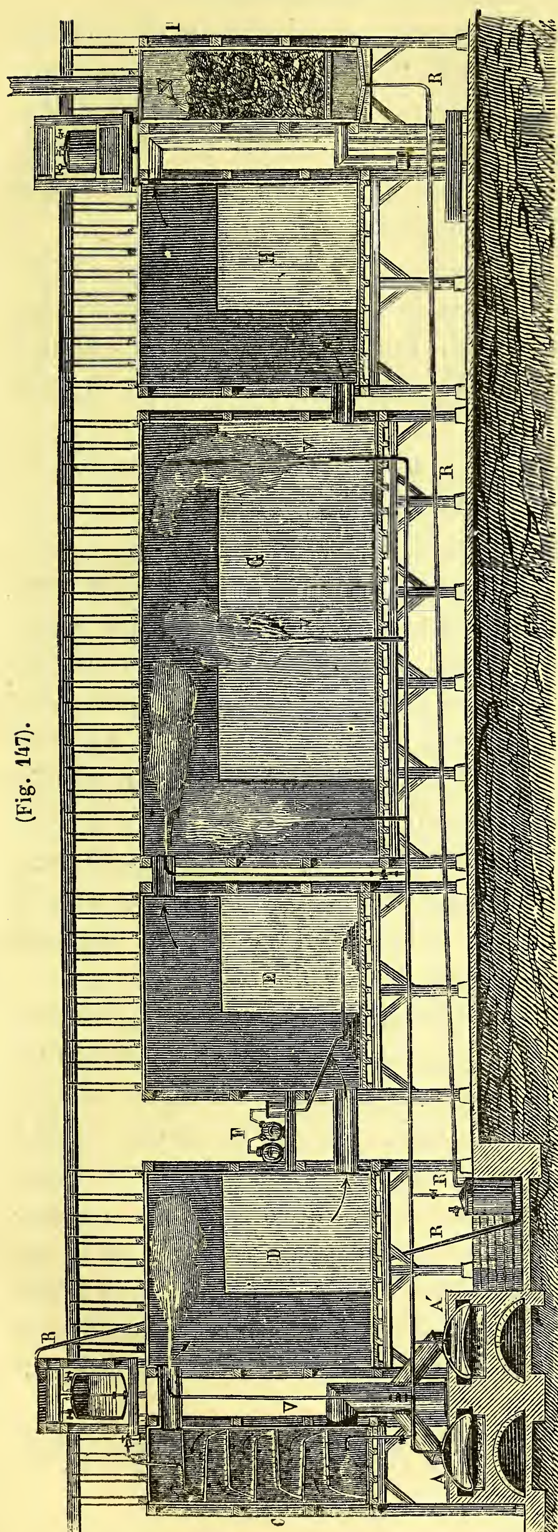
On commence par diriger de l'acide sulfureux, pendant une demi-heure, dans le ballon où l'on a versé 8 à 10 cent. cub. d'eau. Au bout de ce temps, on dégage rapidement du bioxyde d'azote, et on insuffle sept ou huit fois de l'air : on voit aussitôt des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique colorer le ballon ; elles disparaissent, puis reparaissent si l'air afflue, etc.

Le ballon s'échauffe par suite de la réaction ; on le refroidit au moyen d'une éponge mouillée, et l'on ne tarde pas à voir une foule de cristaux du corps, $S^2 Az O^9$, tapisser les parois du vase. Si, à ce moment, on envoie dans le ballon un courant rapide de vapeur d'eau, ces cristaux disparaissent et dégagent, dans leur décomposition, une quantité d'acide hypoazotique telle que toute l'atmosphère devient orangée. Ces cristaux sont donc l'indice d'une préparation qui marche mal, parce que l'eau arrive en quantité insuffisante ; on évitera leur formation en ayant soin d'injecter sans cesse de la vapeur dans les chambres.

310. **Disposition de l'appareil des arts.** — Il y a deux cents ans, la fabrication s'opérait dans une longue série de ballons en verre, où l'on enflammait successivement un mélange de soufre et de nitre. Aujourd'hui, l'on se sert d'immenses chambres en plomb dont la forme, la grandeur, le nombre varient avec le local duquel on dispose (*fig.* 147).

La disposition généralement employée autrefois était la suivante : AA', deux fourneaux accouplés sur la sole desquels on brûle du soufre. La chaleur considérable, qui résulte de cette combustion, est utilisée pour le chauffage de deux chaudières qui envoient de la vapeur dans toutes les chambres par le moyen des tubes v, v, v, etc.

L'air et l'acide sulfureux entrent dans une première caisse G, contenant des tablettes en plomb sur lesquelles tombe de l'acide sulfurique chargé de produits nitreux dont nous indiquerons plus loin la provenance. Quelquefois, cette


(Fig. 147).

chambre est remplie de coke, qui favorise le mélange du gaz et de l'acide nitreux disséminé dans l'acide sulfurique.

D, chambre en plomb, nommée le *dénitrificateur* parce que les vapeurs nitreuses, venant de la caisse C, mêlées d'air et d'acide sulfurique, réagissent en présence de l'eau.

E, chambre où un mince filet d'acide nitrique, venant des *touries* F, tombe sans cesse en cascade sur des étagères en briques.

G, grande chambre où se passe la majeure partie de la réaction; le sol est plus bas que celui des autres chambres, de sorte que tout l'acide formé s'y accumule. La réaction y est très-vive; les parois s'échauffent, et, si l'on conduisait les gaz immédiatement dans

l'atmosphère, il y aurait une perte considérable de vapeurs nitreuses et même d'acide sulfurique en suspension dans l'air.

H, chambre en plomb où le refroidissement des gaz a lieu, et où leur réaction se continue; il n'arrive pas de vapeur d'eau dans celle-ci. On dispose quelquefois, à la suite, une caisse fermée où se condense beaucoup de liquide acide.

I, caisse remplie de coke sur lequel tombe de l'acide sulfurique à 62° ou 64°, dans le but d'absorber l'acide hypoazotique qui n'a pas réagi. Cet acide, saturé de vapeurs nitreuses, est envoyé ensuite dans la caisse C par le tube R. R. R.

Modifications récentes. — 1° Dans l'appareil précédent l'acide azotique arrive, à l'état liquide, au milieu de la chambre E, et se mêle difficilement à l'air, à l'eau et à l'acide sulfureux qui sont à l'état gazeux dans l'appareil, de telle sorte qu'une partie de l'acide azotique disparaît dans l'acide sulfurique déjà condensé sur le sol de la chambre, et ne produit aucun effet utile. On évite cet inconvénient en plaçant, dans les fours à soufre, des terrines en fonte contenant un mélange de nitrate de soude et d'acide sulfurique. Il en résulte de l'acide nitrique et des vapeurs nitreuses qui sont entraînées à l'état de gaz dans le torrent de la circulation. On réalise, par ce moyen, une très-grande économie, parce que le prix de l'acide nitrique est notablement élevé par les frais que cause sa condensation dans les bonbonnes.

2° Un perfectionnement très-important est le remplacement, à peu près général, du soufre par la pyrite de fer qui, chauffée dans le four en présence d'un courant d'air très-vif, dégage la majeure partie du soufre qu'elle renferme. C'est à l'emploi de la pyrite, dans cette fabrication, que nous devons la découverte du sélénium et celle du thallium. La pyrite renferme d'ordinaire si peu de ces substances, qu'il serait impossible de les en retirer; mais, par suite de la fabrication continue de l'acide sulfurique, ces quantités infiniment petites s'accumulent dans la première chambre et finissent par s'y trouver à doses notables.

3° La disposition précédente des chambres est loin d'être

nécessaire et générale ; on ne la rencontre même plus guère aujourd'hui. Dans plusieurs fabriques récentes, on n'interpose, entre le dénitrificateur d'entrée et le dénitrificateur de sortie, qu'une seule et très-grande chambre en plomb, séparée en trois compartiments par deux feuilles de plomb.

4° Enfin, on a remarqué que la réaction s'opérait beaucoup mieux, lorsqu'au lieu de faire arriver dans la première chambre un mélange de gaz porté à la haute température qu'il possède en sortant des fours à soufre, on le refroidissait en le faisant passer dans un conduit entouré d'eau froide.

5° Dans un grand nombre de fabriques récentes d'Angleterre on fait tomber l'acide sulfurique nitreux et l'acide sulfurique ordinaire des chambres à travers une longue colonne remplie de coke, de grès ou d'une autre matière inattaquable (*tour de Glover*) dans laquelle montent les gaz sortant du four à soufre. Ces gaz enlèvent à l'acide sulfurique 10 à 13 p. 100 d'eau et l'amènent à 58° ou 60° B.

L'économie qui en résulte est partiellement compensée par les dépenses qu'occasionnent la construction, la marche et l'entretien de ces fours, et de plus l'acide condense des poussières ferrugineuses qu'il est extrêmement difficile d'enlever et qui rendent impossible l'emploi de cet acide pour certains usages.

Concentration. — L'acide recueilli dans les chambres de plomb est loin d'être assez concentré pour les besoins de l'industrie. Il marque 50° à l'aréomètre de Baumé ; on le concentre, dans de vastes bassines en plomb, jusqu'à ce qu'il marque 60°, et, comme, à ce degré de concentration, il attaque le plomb, on le décante dans des alambics en platine, ou mieux en platine iridié qui est moins attaquable, appareils qui ont une valeur de 20 à 30,000 francs, dans lesquels s'achève la concentration. Dans ces alambics, on ne distille pas l'acide sulfurique lui-même, mais on enlève par distillation l'eau qu'il contient en excès, et on retire, au moyen d'un siphon, l'acide concentré restant dans la cucurbite. Il marque 66° à l'aréomètre : c'est l'acide sulfurique au maximum de

concentration. Ces appareils, en raison de leur prix élevé, des réparations qu'ils exigent, parce qu'ils se percent assez souvent, augmentent considérablement le prix de l'acide sulfurique ; d'où il résulte qu'on a 100 kilog. d'acide sulfurique anhydre, délayé dans l'eau de telle façon qu'il marque 50°, pour un prix beaucoup moindre que 100 kilog. d'acide sulfurique anhydre à l'état d'acide à 66°. Dans quelques usines ces alambics sont remplacés par des cuvettes en platine ou même par de grands cylindres en verre placés sous des hottes pour enlever les vapeurs.

311. **Impuretés de cet acide. Purification.** — Cet acide renferme souvent 3 pour 100 d'impuretés, qui sont : du sulfate de plomb, des vapeurs nitreuses, et de l'acide arsénique si l'on a employé les pyrites.

On reconnaît le sulfate de plomb en étendant d'eau l'acide sulfurique : ce sel se précipite. On l'enlève complétement par un courant de gaz sulfhydrique qui fournit du sulfure de plomb noir insoluble. S'il y a de l'arsenic, le sulfure est d'une teinte jaunâtre; on constate sa présence au moyen de l'appareil de Marsh.

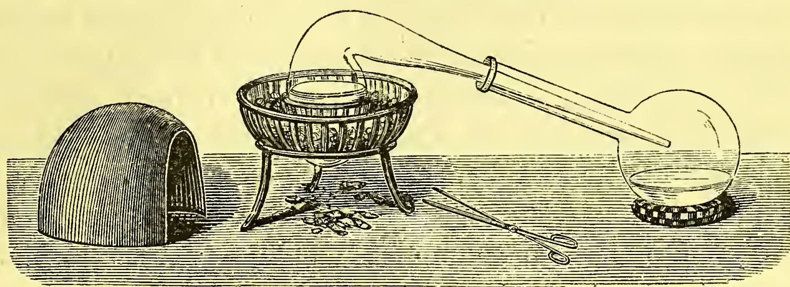
On reconnaît les composés nitreux en introduisant dans l'acide un peu de sulfate de fer pilé qui prend une teinte rose ou brune. On se débarrassera des produits nitreux par une distillation avec un gramme ou deux de sulfated'ammoniaque qui se décompose, et qui réduit les composés nitreux à l'état d'azote et d'eau :



$$Az\,H^3\,HO,\,S\,O^3 + Az\,O^3 = 2\,Az + S\,O^3\,4\,H\,O.$$

Le plus souvent, on enlève l'arsenic en distillant l'acide avec du sulfure de barium qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles ; mais il est préférable d'agir de la façon suivante. On étend l'acide de deux fois son volume d'eau, et on y dirige un courant d'acide sulfhydrique pour changer l'arsenic et le plomb en sulfures. On laisse déposer ces sulfures pendant 10 à 12 heures, on décante l'acide, et on le distille en rejetant les premières portions distillées qui contiennent l'eau et l'acide sulfhydrique. La distil-

lation de l'acide sulfurique présente une certaine difficulté, et même un certain danger, en raison de la grande densité de ce corps, de sa viscosité et de son adhérence pour le verre (*fig.* 148).



(Fig. 148.)

Quand on chauffe par le fond, la couche inférieure ne se vaporise qu'autant que les vapeurs ont acquis une tension notablement supérieure à celle de l'atmosphère. Une fois détachées, elles soulèvent brusquement le liquide qu'elles traversent; celui-ci retombe violemment sur le fond, et il en résulte des chocs qui peuvent causer la rupture de l'appareil et la projection du liquide corrosif et bouillant.

On évite ces soubresauts en distillant l'acide au moyen d'une grille circulaire. On place la cornue dans le compartiment du milieu, et le charbon allumé dans la partie annulaire extérieure; pour éviter le refroidissement, qui provient de l'air, on recouvre la cornue d'une enveloppe en tôle. Si l'on ne possède pas cet appareil, on peut distiller l'acide sulfurique sans danger dans une cornue d'un à deux litres, en plaçant dans l'acide quelques fils de platine ou quelques fragments de pierre ponce calcinée.

312. **Propriétés physiques de l'acide des arts.** — L'acide obtenu dans les chambres de plomb, et concentré par distillation, se nomme quelquefois l'acide *normal,* l'acide *anglais*. Il est incolore et il coule comme de l'huile; sa densité est 1,843. Son point d'ébullition est à 325°. Son point de solidification se trouve à 34° au-dessous de 0°. Il ne répand pas de vapeurs à la température ordinaire.

ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ PUR.



$SO^3, HO = 49.$

313. **Propriétés physiques.** — M. de Marignac, reprenant des expériences de Gay-Lussac, a reconnu que l'acide des arts, purifié, renferme un douzième d'équivalent d'eau de plus que ne le comporte la formule précédente. L'acide sulfurique exactement monohydraté s'obtient en ajoutant une très-petite quantité d'acide anhydre à de l'acide sulfurique normal refroidi au-dessous de 0°; on obtient des cristaux que l'on égoutte. Il se produit aussi en soumettant l'acide normal à plusieurs congélations, et en décantant chaque fois la matière qui reste liquide. A chaque congélation le point de solidification s'élève, et il atteint enfin 10°,5 qu'il ne dépasse plus.

Ce monohydrate a une densité un peu supérieure à celle de l'acide normal. Il se solidifie à 10°,5, il bout à 338°.

314. **Propriétés chimiques. Action de la chaleur.** — Quand on dirige la vapeur d'acide sulfurique dans un tube, porté au rouge, elle se décompose en 1 volume d'oxygène et en 2 volumes d'acide sulfureux.

Action des principaux corps. — Si cette vapeur est mêlée à un excès d'hydrogène, on obtient de l'eau et du soufre. Il se forme, dans ce cas, de l'acide sulfhydrique qui est détruit par la chaleur. Le phosphore, le carbone, les métaux oxydables directement, mais incapables de décomposer l'eau pour s'emparer de son oxygène, et la plupart des corps avides d'oxygène ramènent, en s'oxydant, l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.

Les métaux très-oxydables, tels que le zinc et le fer, décomposent l'eau en sa présence, et se changent en sulfates (*préparation de l'hydrogène*). L'or, le platine et les métaux qui l'accompagnent, sont sans action sur lui.

Acidité de ce composé. — C'est le plus énergique des acides connus : étendu de 1000 fois son volume d'eau, il communique encore à la teinture de tournesol la nuance *pelure d'oignon* qui caractérise les acides forts. Cette acidité consi-

dérable disparaît lorsqu'on abaisse la température vers — 40°.

L'acide sulfurique, en raison de sa fixité, décompose les carbonates, les chlorures et les azotates (*préparation des acides carbonique, chlorhydrique, azotique*), tandis que les sulfates sont détruits par les acides phosphorique, borique et silicique, qui sont plus fixes que lui.

Son avidité pour l'eau. — Outre son extrême acidité qui est le trait saillant de son histoire, il possède une avidité très-considérable pour l'eau, et on en tire sans cesse parti pour opérer la dessiccation des gaz. Lorsqu'on mêle l'acide sulfurique avec l'eau, il y a un dégagement de chaleur tel que le mélange est porté à plus de 100°, si l'on emploie 4 parties d'acide pour 1 partie d'eau. Ce mélange doit être fait avec lenteur, et en versant l'acide dans l'eau, car, si l'on versait l'eau dans l'acide, l'eau entrerait rapidement en vapeur et projetterait de l'acide sur l'opérateur. En versant l'acide dans l'eau, on n'a pas cet inconvénient à redouter parce que la masse d'eau refroidit l'acide, qui arrive peu à peu, et qui, d'ailleurs, se rend au fond du vase en raison de sa grande densité.

Quand on remplace l'eau liquide par de la glace, elle fond immédiatement. Deux phénomènes se produisent alors : si l'on emploie 4 parties de glace pilée ou mieux de neige, et 1 partie d'acide, la température du liquide, après la fonte de la glace, sera de — 16° à — 20°, parce que la glace absorbe, pour se fondre, une quantité de chaleur considérable qu'elle a prise au mélange. Quand on mêle, au contraire, 4 parties d'acide et 1 partie de glace, la température s'élève jusqu'à + 90°. La glace, pour fondre, a absorbé de la chaleur, mais, comme le poids de la glace est faible, le refroidissement est moins intense que la chaleur produite par la combinaison.

Un morceau de bois, une allumette, noircissent quand on les plonge dans l'acide sulfurique, parce que l'oxygène et l'hydrogène, qui entrent dans la composition de certains principes du bois, s'unissent à l'état d'eau pour se combiner à l'acide, et que le charbon de ces matières est mis en liberté.

Si cet acide noircit lorsqu'on l'abandonne à l'air, c'est parce qu'il décompose de la même façon les poussières organiques qui y flottent sans cesse. Cette combinaison explique encore la sensation de chaleur qu'on éprouve, lorsqu'il en tombe une goutte sur la peau, et l'énergique corrosion qui en résulte.

315. **Acide bihydraté,** $SO^3\ 2\ HO$. — Quand on ajoute 1 équivalent d'eau à 1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté, on forme un hydrate défini, $SO^3\ 2HO$, car, lorsqu'on le refroidit vers 0°, il cristallise en prismes hexagonaux, incolores, dont la fusion a lieu d'une façon constante à + 8°,5.

Acide trihydraté, $SO^3\ 3\ HO$. — On admet également l'existence de cet hydrate, parce que l'acide sulfurique, en se mêlant à l'eau, produit toujours une contraction, et que le maximum de contraction a lieu lorsque l'acide et l'eau sont dans le rapport de 1 à 3.

Acide semihydraté, $2\,(SO^3)\,HO$. — Enfin, lorsqu'on abaisse vers 0° la température de l'acide sulfurique de Nordhausen, il se forme d'une façon constante de petits cristaux incolores, qui, débarrassés de l'acide liquide, fondent régulièrement à 35°; on les considère comme formés par un quatrième hydrate.

316. **Manière de reconnaître l'acide sulfurique.** — On verse dans la liqueur un sel de baryte dissous : il se forme un précipité blanc qui doit rester insoluble dans un excès d'eau, d'acide nitrique, ou d'acide chlorhydrique.

Si l'on veut essayer ainsi de l'acide sulfurique concentré, il faut d'abord l'étendre avec de l'eau distillée, parce que les sels de baryte sont peu solubles dans les acides.

317. **Composition de l'acide sulfurique.** — Un moyen très-simple se présente naturellement à l'esprit : traiter un poids déterminé de soufre par l'acide azotique, et peser l'acide sulfurique produit, à l'état de sulfate de baryte ou de plomb. Mais ce procédé est presque impossible à réaliser parce que, l'attaque étant très-lente, il faut ajouter plusieurs fois de l'acide azotique, et le faire bouillir avec le soufre ; or les vapeurs d'acide azotique entraînent des proportions considérables d'acide sulfurique, qu'il est difficile de condenser, parce qu'on

ne peut pas employer un appareil distillatoire, muni de bouchons, à cause de l'action corrosive des acides sur le liége.

1° On prend une quantité déterminée de plomb, on la dissout dans l'acide azotique, et on calcine au rouge vif l'azotate obtenu : il en résulte du protoxyde de plomb, Pb O, qu'on pèse.

2° On dissout de même un poids déterminé de plomb dans l'acide azotique, on ajoute un excès d'acide sulfurique à la dissolution, on évapore lentement le produit, on calcine le résidu, et l'on obtient du sulfate de plomb, PbO, SO^3, qu'on pèse.

La différence entre ce poids et le poids de protoxyde de plomb, qu'il renferme, fournit la quantité d'acide sulfurique qui sature cet oxyde, c'est-à-dire son *équivalent*.

3° Pour déterminer le rapport de l'oxygène et du soufre dans *l'équivalent* de l'acide sulfurique, on peut avoir recours au sulfure de plomb, Pb S, qu'on trouve dans la nature à l'état de pureté, et qui est connu des minéralogistes sous le nom de *galène*.

A cet effet, on attaque par un excès d'acide azotique une petite quantité de cette matière, réduite en poudre fine et pesée avec soin. Ce sulfure se change en sulfate de plomb PbO, SO^3. On reconnaît que l'oxydation est complète quand la poudre, qui était brune, est devenue tout à fait blanche; on évapore à sec, on calcine et on pèse le sulfate. De son poids, comparé à celui du *soufre* renfermé dans la galène, on déduit la quantité d'oxygène qui est dans l'acide du sulfate de plomb et par suite dans l'équivalent de l'acide sulfurique.

Nous allons faire mieux saisir ce mode de détermination, un peu long, en l'appliquant aux équivalents des corps :

1° Prenons 103,5 de plomb, équivalent de ce métal, c'est-à-dire, la quantité de ce métal qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde. Nous obtiendrons, par calcination du nitrate de plomb formé, 111,5 de cet oxyde.

Ces 111,5 sont l'équivalent du protoxyde de plomb.

2° Ces 111,5 de protoxyde de plomb fournissent, après le traitement à l'acide sulfurique et la calcination, 151,5 de sulfate de plomb, PbO, SO^3.

Donc

$$151,5 - 111,5 = 40,$$

représentent l'*équivalent* de l'acide sulfurique.

3° Prenons 119,5 de galène, Pb S, c'est-à-dire la quantité contenant 103,5 de plomb. L'analyse montre en effet qu'ils sont formés de :

16,0..........	de soufre,
103,5..........	de plomb.
119,5	

Changeons-les en sulfate, PbO, SO^3; nous en obtiendrons 151,5. Or, ce poids contient :

111,5..........	Pb O
16,0..........	S
127,5	

Donc, il s'est uni à 16 de soufre une quantité d'oxygène égale à

$$151,5 - 127,5 = 24$$

pour former 40 d'acide sulfurique.

En conséquence, 40, équivalent de l'acide sulfurique, renferment :

24........	oxygène,
et 16........	soufre.

318. **Équivalent de l'acide sulfurique.** — 1° Il est égal à 40, parce que c'est ce poids qui s'unit à 111,5 de protoxyde de plomb, et que 111,5 de protoxyde de plomb, renfermant 8 d'oxygène, sont l'équivalent de cette base. D'ailleurs, l'expérience directe montre que ce poids 40 *neutralise* exactement :

47 K O,	quantité contenant	8 d'oxygène
31 Na O	» »	8 d'oxygène
etc.		

2° *Formule de l'acide sulfurique.*

Cette formule est S O^3,

$$\begin{array}{rrl} \text{car} & 16 = & S \\ & 24 = & O^3 \\ \hline & 40 = & S\,O^3 \end{array}$$

3° *Formule des sulfates neutres.*

La formule des sulfates neutres est : MO, SO^3; ou, ce qui revient au même, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1 dans les sulfates neutres, parce que 40 d'acide sulfurique, contenant 3×8 d'O + 16 de S,

Saturent	47	K O	renfermant	39	K	+ 8 O
	31	NaO	»	23	Na	+ 8 O
	111,5	Pb O	»	103,5	Pb	+ 8 O

Équivalent de l'acide sulfurique en volumes. — $S\,O^3$ représente 2 volumes de vapeur, car :

si l'on ajoute la densité de vapeur du soufre.....	2,22
au triple de la densité de l'oxygène, 1.105 × 3 =	3,32
on obtient le nombre..........................	5,54

dont la moitié, 2,77, est sensiblement égale au nombre, 2,763, qui représente la densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre.

Lorsqu'on décompose par la chaleur l'acide anhydre ou l'un de ses hydrates, on obtient de l'acide sulfureux et de l'oxygène dans le rapport de deux volumes du premier et d'un volume du second. Comme 2^v d'acide sulfurique, SO^3, contiennent 1 équivalent de soufre et 3 équivalents d'oxygène, c'est-à-dire 1 volume de soufre et 3 volumes d'oxygène, il en résulte, ainsi que nous l'avions déduit approximativement de la synthèse de l'acide sulfureux (305) : que 2 volumes d'acide sulfureux contiennent 2 volumes ou 2 équivalents d'oxygène, et 1 volume ou 1 équivalent de soufre, et par suite, que sa formule est SO^2.

La formule $SO^3\,HO$ représente 4 volumes.

Dosage de l'eau dans les hydrates d'acide sulfurique. — On emploie le procédé décrit au sujet des hydrates d'acide azotique (238). On chauffe une petite quantité de la liqueur

acide, exactement pesée, avec un excès d'oxyde de plomb dont on connaît le poids.

Il se forme du sulfate de plomb; on évapore à siccité, et on pèse le résidu qui est un mélange de sulfate de plomb et d'oxyde employé en excès.

La différence entre le poids de ce résidu, et le poids de l'oxyde primitif, représente la quantité d'acide sulfurique qui se trouvait dans la liqueur sur laquelle on a opéré.

Emplois de l'acide sulfurique.— Il sert sans cesse dans les laboratoires, comme réactif en analyse, et comme agent dans la préparation des corps. Il est la base de la majeure partie des industries chimiques : les plus importantes de toutes, celles de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et de la soude artificielle, en consomment d'énormes quantités. La production annuelle en France dépasse 75,000,000 de kilogrammes.

CONSIDÉRATIONS SUR LE RÔLE DE L'EAU DANS LES ACIDES, MONOBASIQUES ET POLYBASIQUES.

319. 1° L'acide sulfurique anhydre ne possède pas les caractères des acides. En effet, il ne rougit pas le tournesol, et il ne s'unit pas aux bases anhydres ; pour que les sulfates prennent naissance, il faut que l'eau intervienne, et, comme un seul équivalent est nécessaire, il en résulte que le *véritable* acide sulfurique est l'acide monohydraté.

Ce que nous venons de dire de l'acide sulfurique anhydre s'applique d'une façon aussi juste à l'acide azotique anhydre, $Az\,O^5$, à l'acide hypoazotique, $Az\,O^4$, etc. Le premier de ces corps ne jouit des propriétés acides que lorsque l'on fait intervenir l'eau, et le second, qui est incapable de former des combinaisons avec l'eau, n'est pas un acide distinct, car il ne sature pas les bases.

On exprime ce fait en donnant d'une façon générale le nom d'*anhydrides* aux acides anhydres. Les composés dont il vient d'être question sont appelés dans ce système : l'anhydride *sulfurique;* l'anhydride *azotique;* l'*hypoazotide*, ou l'anhydride *hypoazotique.*

Lorsqu'on examine les propriétés des quatre hydrates d'acide sulfurique, on voit immédiatement qu'il y a une grande différence entre l'acide SO^3 HO et les autres :

2° Ces derniers n'ont qu'une existence éphémère, et sont ramenés très-facilement à l'état d'acide sulfurique monohydraté ; celui-ci jouit au contraire d'une stabilité considérable et ne perd son eau qu'à la température du rouge. L'eau qui entre dans ce dernier composé est donc beaucoup plus fortement retenue que celle qui se trouve en plus dans les trois autres.

3° Quand on fait réagir une base sur un de ces hydrates, cette base s'unit à l'acide sulfurique, mais, quel que soit l'hydrate employé, un *seul* équivalent d'eau est remplacé par la base, vis-à-vis de SO^3 et les autres sont éliminés sans substitution d'une quantité équivalente de base. Cette eau entre donc dans la molécule sulfurique à un autre état que les autres : c'est de l'eau qui joue le rôle de base, dans l'acide HO, SO^3, au même titre que la potasse joue le rôle de base dans le sulfate de potasse, KO, SO^3 ; c'est de l'eau *basique*.

Un corps acide est hydrogéné. Remarques sur la théorie unitaire.— Avant les travaux de Davy, le rôle de l'hydrogène dans la formation des acides n'avait pas été remarqué, et l'on attribuait à l'oxygène le pouvoir acidifiant ; témoin le nom d'*oxygène*. Davy conclut de ses recherches sur le chlore et sur l'acide chlorhydrique : 1° qu'il y a des acides ne renfermant pas d'oxygène ; 2° que l'hydrogène est un élément nécessaire à un acide.

Ce fait est la base du système unitaire (25), qui se prête, d'une façon bien plus simple que la théorie dualistique, à l'explication des réactions au moyen desquelles on forme les sels.

Quand on fait réagir un hydracide ou un oxacide sur une même base, on obtient, dans l'un et l'autre cas, des corps comparables, doués des mêmes propriétés. Ainsi, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique donnent, en réagissant sur la potasse, des composés, le chlorure de sodium et le sulfate de potasse, qui ont les mêmes caractères généraux, et cependant on explique ces réactions d'une façon différente. On dit,

dans le premier cas : que l'acide chlorhydrique perd un équivalent d'hydrogène et que cet hydrogène est remplacé par du potassium,



$$HCl + KO = KCl + HO.$$

tandis que, dans le second cas, on admet que l'acide sulfurique chasse l'eau et s'empare de la potasse,



$$SO^3 HO + KO = KO, SO^3 + HO.$$

Il serait beaucoup plus simple de dire que dans le second cas, comme dans le premier, un équivalent de potassium a pris la place d'un équivalent d'hydrogène,



$$HSO^4 + KO = KSO^4 + HO.$$

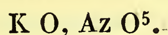
L'expérience n'apprend pas autre chose que cela. Cette explication, jointe à ce que nous avons dit plus haut sur la nécessité d'introduire un équivalent d'eau dans l'acide sulfurique pour en faire un acide dans le sens vrai de ce mot, montre donc que le chimiste unitaire, en représentant l'acide, dit *monohydraté*, par la formule HSO^4, explique les phénomènes d'une façon plus générale et, en même temps, plus exacte que le chimiste qui, fidèle aux règles du dualisme, lui attribue la formule $SO^3 HO$.

Remarques sur les sulfates : il n'y en a qu'une classe. — L'acide sulfurique donne avec quelques bases, avec les alcalis surtout, deux classes de sels. Les premiers, appelés les *sulfates neutres*, renferment une quantité de base telle que le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1. Les seconds contiennent une portion d'acide sulfurique, double de la précédente, pour la même quantité de base proprement dite : on les appelle les *bisulfates*. Leur analyse montre qu'ils renferment un équivalent d'eau, de telle sorte que le bisulfate de potasse, par exemple, a pour formule, $KOHO, 2SO^3$, et que, si l'on tient compte de l'oxygène de l'eau, le rapport de l'oxygène est toujours de 3 : 1. Or, lorsqu'on chauffe ce sel, on ne parvient à en chasser l'eau qu'à une température très-élevée, bien supérieure à celle de

100°. Cette eau entre donc dans sa constitution et, par suite, il n'est pas plus un bisulfate que le sulfate KO, SO^3; car, s'il renferme deux fois plus d'acide que ce dernier, il renferme aussi deux fois plus de base : 1° un équivalent de base (*potasse*); 2° un équivalent de base (*eau*).

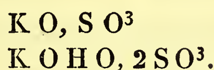
320. **Acides monobasiques. Acides bibasiques.** — Si l'on compare l'acide sulfurique à l'acide azotique, on voit de suite que ces deux acides se comportent d'une façon différente avec les bases.

L'acide azotique ne fournit avec une même base (*la potasse*) qu'un seul sel :



$$KO, AzO^5.$$

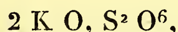
L'acide sulfurique en donne deux :



$$KO, SO^3$$
$$KOHO, 2SO^3.$$

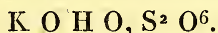
Nous exprimerons cette différence, en disant que l'acide azotique est *monobasique*, et que l'acide sulfurique est *bibasique*.

Puisque l'acide sulfurique est bibasique, il serait logique de retracer cette propriété dans sa formule. KO, AzO^5 est la formule rationnelle de l'azotate de potasse, parce que l'acide azotique est monobasique; KO, SO^3 n'est pas celle du sulfate de potasse, parce qu'elle ne rappelle pas la bibasicité de l'acide sulfurique, et qu'elle conduit au contraire à le confondre avec l'acide azotique, au point de vue de sa basicité. Il conviendrait d'écrire la formule du sulfate neutre de potasse,



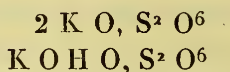
$$2KO, S^2O^6,$$

qui serait comparable à celle du bisulfate de potasse,



$$KOHO, S^2O^6.$$

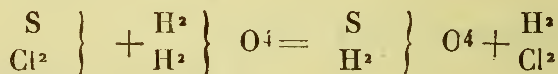
Ces sels diffèrent seulement par ce fait, que la moitié de la potasse du premier a été remplacée par de l'eau dans le second. Or les formules


$$2\,KO,\,S^2O^6$$
$$KOHO,\,S^2O^6$$

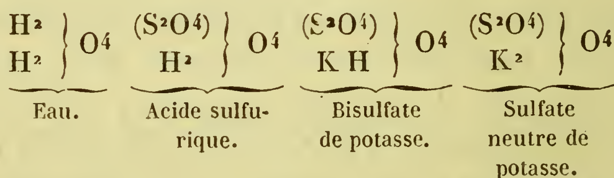
peignent parfaitement cette différence.

La formule de l'acide sulfurique devient alors $S^2O^6\,2HO$, celle de l'acide azotique étant AzO^5HO, et l'on voit à la seule inspection de ces formules que le premier de ces acides est bibasique, que le second est monobasique; c'est-à-dire que le premier est susceptible de fournir avec une même base deux classes de sels, tandis que le second n'en donne qu'une seule.

Nous avons vu (304) que l'acide sulfurique résulte de l'action de l'eau sur le chlorure de sulfuryle. Il convient, d'après ce qui précède, de doubler la formule de ce chlorure :


$$\left.\begin{matrix} S \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} S \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + \begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix}$$

Ce qui revient à dire qu'on peut considérer les acides bibasiques, tout aussi bien que les acides monobasiques, comme des dérivés de l'eau. Seulement ces acides dérivent de 4 équivalents d'eau (2 molécules), tandis que les autres dérivent de 2 équivalents (1 molécule) de cette substance :


$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Eau.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} (S^2O^4) \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acide sulfurique.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} (S^2O^4) \\ KH \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Bisulfate de potasse.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} (S^2O^4) \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Sulfate neutre de potasse.}}$$

Conclusions. — 1° On doit distinguer des acides monobasiques et des acides bibasiques; les premiers sont caractérisés par ce fait qu'ils ne donnent qu'une seule classe de sels avec une même base :

Exemple : l'acide azotique AzO^5HO ne fournit que l'azotate de potasse $KO,\,AzO^5$.

Les seconds se reconnaissent à ce qu'ils donnent avec une même base deux classes de sels. Témoin l'acide sulfurique, SO^3HO.

Il fournit

le sulfate neutre.... $KO,\,SO^3$
et le bisulfate neutre.. $KOHO,\,2\,SO^3$.

Il serait préférable de remplacer ces formules par les suivantes :

Acide sulfurique............	$2\,HO\,S^2\,O^6$
Sulfate neutre de potasse....	$2\,KO, S^2\,O^6$
Bisulfate de potasse.........	$KO\,HO, S^2\,O^6$.

L'équivalent d'un acide bibasique est alors la quantité de cet acide qui sature deux équivalents de base (55).

2° Comme les acides anhydres ne sont pas, à proprement parler, des acides, comme l'hydrogène est l'élément indispensable à l'existence d'un acide quelconque, comme, enfin, un sel se forme par la substitution d'un métal à l'hydrogène, il serait beaucoup plus logique de remplacer

les formules...	AzO^5HO...	AzO^5KO,	
par les formules...	AzO^6H.....	AzO^6K,	
et les formules	$2\,HO, S^2O^6$...	$2\,KO, S^2O^6$...	$KO\,HO, S^2O^6$
par les formules	$H^2S^2O^8$.....	$K^2S^2O^8$....	KH, S^2O^8.

Dans un acide monobasique il n'y a qu'un seul équivalent d'hydrogène *basique.*

Dans un acide bibasique il y a deux équivalents d'hydrogène *basique.*

Nous verrons, à l'étude de l'acide phosphorique, qu'il y a des acides tribasiques, c'est-à-dire des acides dans lesquels il y a trois équivalents d'hydrogène basique.

ACIDE HYPOSULFUREUX.

$$S^2O^2 = 48$$

$S^2 =$	66,67.....	32
$O^2 =$	33,33.....	16
$S^2O^2 =$	100,00.....	48

321. On n'a pas encore isolé cet acide; ses sels sont seuls connus.

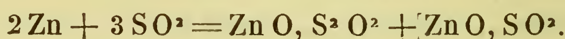
Ils s'obtiennent dans les circonstances suivantes :

1° Le sulfure de potassium, le sulfure de sodium et les sulfures des métaux voisins, ou, en résumé, les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux, laissés au contact de l'air en absorbent l'oxygène et forment des hyposulfites.

2° Lorsqu'on fait bouillir avec du soufre les dissolutions de potasse, de soude et des oxydes des métaux voisins, on obtient encore des hyposulfites.

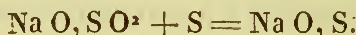
Dans ces deux cas, les hyposulfites sont le plus souvent mélangés de sulfures et de sulfates.

3° Un morceau de zinc est attaqué par une dissolution d'acide sulfureux et changé en oxyde de zinc, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire sans que l'eau soit détruite. Son oxydation est due à l'acide sulfureux, qui cède au métal la moitié de l'oxygène qu'il contient. On a :



$$2\,Zn + 3\,SO^2 = ZnO, S^2O^2 + ZnO, SO^2.$$

Le moyen auquel on a presque exclusivement recours pour la préparation des hyposulfites est l'ébullition des sulfites en dissolution avec un excès de fleur de soufre. Il se dissout une grande quantité de ce corps, et l'on a :



$$NaO, SO^2 + S = NaO, S.$$

L'hyposulfite de soude est le seul sel employé, et la photographie en consomme aujourd'hui de grandes quantités. Il sert dans cet art à enlever le sel d'argent qui n'a pas été influencé par la lumière, et à sulfurer l'argent réduit. Il suffit de verser de l'hyposulfite de soude dans du chlorure, du bromure, ou de l'iodure d'argent précipités pour s'assurer que ces sels sont immédiatement dissous. C'est un corps très-bien cristallisé.

Lorsqu'on verse dans la dissolution d'un hyposulfite un acide, comme l'acide chlorhydrique, la liqueur, qui reste d'abord limpide dans les premiers moments, se trouble peu après et fournit un dépôt de soufre en régénérant du sulfite. Cette réaction différencie immédiatement l'acide hyposulfureux des autres acides du soufre. On distingue d'ailleurs les sulfites des hyposulfates en les chauffant avec de l'acide chlorhydrique; ces derniers dégagent de l'acide sulfureux, et

laissent dans la liqueur de l'acide sulfurique, tandis que les sulfites dégagent aussi de l'acide sulfureux, et ne laissent pas d'acide sulfurique dans la liqueur. Il ne faut pas oublier cependant que les sulfites sont extrêmement oxydables, et qu'il est rare qu'ils ne contiennent pas des sulfates; par suite, ce mode de distinction des hyposulfates et des sulfites est d'une application difficile.

L'analyse de l'acide hyposulfureux repose sur le même principe que celle de l'acide hyposulfurique (322) : la formation du sulfate de baryte, dont la composition est connue. Le soufre et l'oxygène sont dans le rapport de 1 : 1, dont la formule la plus simple est SO. Mais, comme dans les hyposulfites, 47 de potasse sont unis à 48 d'acide hyposulfureux, il faut admettre : 1° que cet acide a pour formule exacte S^2O^2,

$$\text{car} \quad \begin{array}{rl} S^2 = & 32 \\ O^2 = & 16 \\ \hline S^2O^2 = & 48 \end{array}$$

2° que 48 est son équivalent.

ACIDE HYPOSULFURIQUE OU DITHIONIQUE

ET SÉRIE THIONIQUE.

$$S^2O^5 = 72$$

$$\begin{array}{rrr} S^2 = & 44{,}44\ldots\ldots & 32 \\ O^5 = & 55{,}56\ldots\ldots & 40 \\ \hline S^2O^5 = & 100{,}00\ldots\ldots & 72 \end{array}$$

Corps se décomposant sous les plus faibles influences en acide sulfureux et en acide sulfurique.

Historique. — Cet acide a été découvert en 1819 par Gay-Lussac et Welter.

322. **Propriétés.** — Cet acide se décompose lorsqu'on évapore sa solution concentrée pour l'obtenir à l'état anhydre.

Il n'est pas altéré à froid par les corps oxydants, tels que l'oxygène, le chlore, l'acide azotique; mais à la température de l'ébullition ces agents le changent en acide sulfurique.

Il forme avec les bases des sels qui sont très-solubles, parfaitement cristallisés et très-peu altérables. Les hyposulfates se distinguent nettement, par ce caractère, des sulfites, qui s'oxydent avec une extrême énergie, comme l'acide sulfureux lui-même, et qui répandent toujours l'odeur de cet acide.

Analyse. — On calcine un poids déterminé d'hyposulfate de baryte : il se dégage de l'acide sulfureux, et il reste un résidu de sulfate de baryte qu'on pèse. La différence de poids indique la quantité d'acide sulfureux qui s'est dégagée.

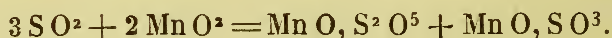
La composition de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique étant connue, on en déduit la quantité de soufre et d'oxygène qui sont dans le poids d'hyposulfate dont on a fait usage, et, par une simple proportion, les quantités de soufre et d'oxygène qui sont unies pour saturer l'équivalent de la baryte.

Ces quantités sont représentées

par 32 de soufre, ou 2 équivalents,
et par 40 d'oxygène, ou 5 »

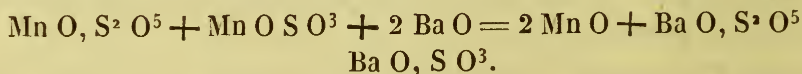
En conséquence : 1° la formule des hyposulfates est MO,S^2O^5; 2° la formule de l'acide hyposulfurique est S^2O^5 et non pas $SO^{2,5}$ ou S^4O^{10}; 3° son équivalent est 72.

Préparation. — On l'obtient en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans de l'eau maintenue froide et tenant en suspension du peroxyde de manganèse, finement pulvérisé. La réaction est la suivante (*fig.* 149) :



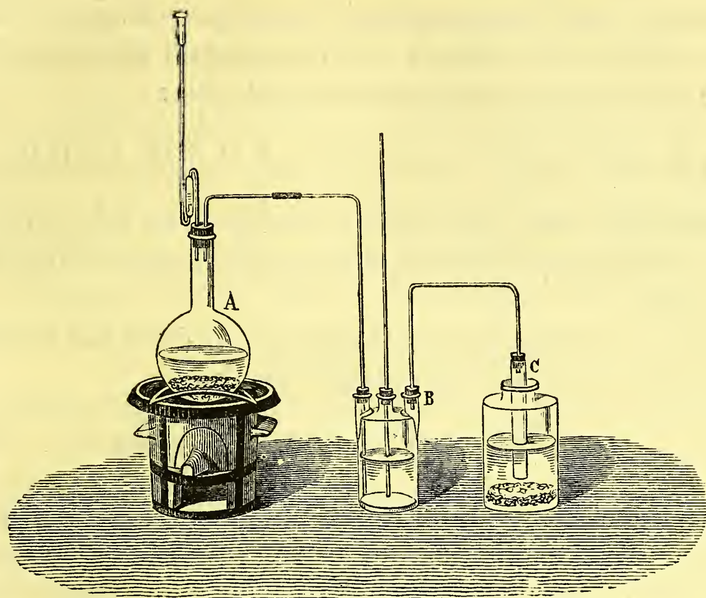
$$3\,SO^2 + 2\,MnO^2 = MnO,S^2O^5 + MnO,SO^3.$$

La quantité de sulfate produite croît avec la température de l'eau; vers 100°, l'on n'obtiendrait que du sulfate. On traite la liqueur par la baryte,



$$MnO,S^2O^5 + MnO\,SO^3 + 2\,BaO = 2\,MnO + BaO,S^2O^5 \quad BaO,SO^3.$$

Le protoxyde de manganèse et le sulfate de baryte sont inso-



(Fig. 149.)

lubles, l'hyposulfate de baryte est soluble ; on jette alors le mélange sur un filtre et l'on obtient une dissolution d'hyposulfate de baryte. On verse avec lenteur de l'acide sulfurique dans cette dissolution, tant qu'il se forme un précipité de sulfate de baryte; on filtre, et l'on a une solution étendue d'acide hyposulfurique, qu'on concentre dans le vide jusqu'à ce que la liqueur atteigne une densité de 1,347. Si l'on dépasse ce point, l'acide hyposulfurique hydraté qu'elle contient se détruit :



$$S^2O^5 = SO^3 + SO^2,$$

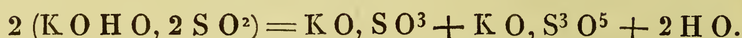
de sorte qu'on ne connaît pas l'acide hyposulfurique anhydre.

323. **Autres acides de la série thionique.** Ils sont, comme l'acide dithionique, très-instables. Ils se décomposent à l'ébullition en acides sulfureux et sulfurique et en soufre.

Leurs sels se comportent de même, à l'ébullition et lorsqu'on les chauffe en présence des acides étendus.

Ces sels précipitent les sels d'argent et de plomb, et le précipité noircit à l'ébullition par suite de la formation du sulfure de ces métaux. Tous ces acides donnent de l'acide sul-

furique par ébullition avec l'acide azotique. L'acide trithionique s'obtient en faisant digérer pendant plusieurs jours vers 25° du soufre avec du bisulfite alcalin :



$$2\,(KOHO, 2\,SO^2) = KO, SO^3 + KO, S^3O^5 + 2\,HO.$$

Le trithionate très-peu soluble se dépose. Ce sel, traité par l'acide perchlorique à froid, donne une solution d'acide trithionique.

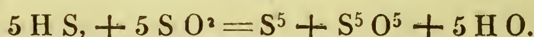
L'acide tétrathionique s'obtient en traitant par l'iode de l'hyposulfite de baryte en présence de l'eau :



$$I + 2\,(BaO, S^2O^2) = BaO, S^4O^5 + BaI.$$

Le tétrathionate précipité est lavé à l'alcool pour séparer l'iode en excès et l'iodure de barium, puis il est redissous dans l'eau. En traitant ce sel par l'acide sulfurique, puis filtrant le sulfate de baryte on obtient une solution de cet acide qui est plus stable que les autres.

L'acide pentathionique se forme dans l'action du chlorure de soufre sur l'eau. On le prépare en dirigeant dans de l'eau de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux :



$$5\,HS, + 5\,SO^2 = S^5 + S^5O^5 + 5\,HO.$$

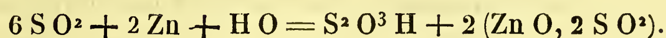
On filtre pour séparer le soufre, et on traite la liqueur par du carbonate de baryte. Il se forme une solution de pentathionate de baryte qui, traitée par de l'acide sulfurique dilué, donnerait une solution de l'acide pentathionique.

L'acide trithionique produit avec le sulfate de cuivre du sulfure de cuivre par une ébullition de quelques instants.

L'acide tétrathionique ne fournit pas de sulfure de cuivre dans ces conditions. Cet acide ne donne pas de dépôt de soufre avec la potasse, tandis que cet alcali détermine aussitôt un précipité avec l'acide pentathionique.

323 *bis*. **Acide hydrosulfureux.** Quand on met du zinc avec une solution d'acide sulfureux la liqueur jaunit en donnant, outre du bisulfite de zinc, un acide nouveau, découvert par M. Schutzenberger, qui renferme de l'hydrogène dans sa mo-

lécule en dehors de celui qui peut être remplacé par du métal pour former des sels :



$$6\,SO^2 + 2\,Zn + HO = S^2O^3H + 2\,(ZnO, 2\,SO^2).$$

Cet acide ainsi que ses sels sont des agents réducteurs extrêmement énergiques dont on tire parti dans l'industrie pour la dissolution de l'indigo, et dans l'analyse pour le dosage de l'oxygène dans les eaux et dans d'autres liquides :



$$S^2O^3H + O^2 = 2\,SO^2 + HO.$$

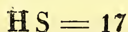
L'extrême instabilité de cet acide le rend d'un emploi difficile. On réussit mieux avec l'hydrosulfite de zinc et de soude que l'on obtient en maintenant pendant quelque temps du zinc en lames minces avec une solution de bisulfite de soude dans un flacon complètement plein. On peut se servir aussi d'hydrosulfite de soude.

Pour préparer ce sel on traite par l'alcool l'hydrosulfite de zinc et de soude : le sulfite double de sodium et de zinc se précipite et l'hydrosulfite de zinc reste dans la dissolution. On filtre : l'hydrosulfite cristallise par refroidissement. Ce sel se change en bisulfite de soude au contact de l'air lorsqu'il est humide et il se conserve sans altération lorsqu'il est sec.

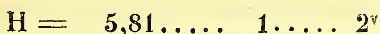
COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU SOUFRE.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

Synonymes : Hydrogène sulfuré ou hydrosulfurique.



$$HS = 17$$





H =	5,81.....	1.....	2^v
S =	94,19.....	16.....	1^v
HS =	100,00.....	17.....	2^v

Gaz liquéfiable, notablement soluble dans l'eau, odorant et vénéneux.

Rôle chimique. Agent réducteur, acide faible.

Historique. — La découverte de l'acide sulfhydrique est

due à Scheele. On connaissait sous le nom de foie de soufre (*hepar sulfuris*) une matière qui est du polysulfure de potassium. Scheele traita cette substance par les acides, et il obtint un gaz qu'il désigna par le nom d'*air hépathique*.

Quand sa composition fut déterminée on l'appela l'*hydrogène sulfuré;* plus tard Berthollet, ayant constaté son acidité, lui donna le nom d'acide *hydrosulfurique*, qu'il convient de remplacer par celui d'acide *sulfhydrique*.

324. **État naturel.** — L'hydrogène sulfuré se dégage de certaines solfatares, de celle d'Agnano par exemple.

Deux causes principales déterminent la production de l'acide sulfhydrique dans la nature.

Lorsqu'un sulfate rencontre des matières organiques, il est ramené à l'état de sulfure par ces corps, qui sont des agents de réduction. Il suffit alors que ce sulfure arrive en présence de l'air pour que l'acide carbonique que contient ce dernier le décompose et dégage de l'acide sulfhydrique.

Ces réactions se déclaraient lorsqu'on emménageait l'eau à bord des navires dans des futailles en bois. Le bois réduisait le sulfate de chaux dissous dans l'eau, puis l'acide carbonique de l'eau décomposait le sulfure et chassait l'acide sulfhydrique; mais, au bout d'un certain temps, l'eau perdait l'odeur d'acide sulfhydrique, parce que l'air détruisait cet acide.

C'est la même cause qui produit les dégagements infects qui ont lieu quand on soulève les pavés. La terre fournit les sulfates, les eaux ménagères amènent l'agent réducteur.

L'odeur infecte qui règne dans les ports de mer, dont le goulet est long ou étroit, provient de la même origine.

La deuxième cause est la plus importante au point de vue philosophique. Certains végétaux, les crucifères par exemple, certaines parties des animaux, telles que la moelle, les nerfs, renferment du soufre. Dès que ces substances cessent de participer à la vie, le soufre revient à l'air ou au sol sous la forme d'acide sulfhydrique, c'est-à-dire sous une forme très-simple, comme le carbone devient acide carbonique, comme l'hydrogène se change en eau, comme l'azote se résout en ammoniaque.

Cet acide sulfhydrique pénétrant dans le sol avec les eaux forme des sulfures, puis des sulfates. Ces sulfates sont absorbés de nouveau par les végétaux et les animaux qui se développent, de sorte qu'il y a pour le soufre, comme pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène nécessaires aux êtres organisés, un échange non interrompu, une rotation providentielle qui fait régner à la surface de la terre l'harmonie la plus parfaite.

325. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore; son odeur est extrêmement intense et désagréable, car $\frac{1}{1,000,000}$ suffit pour rendre l'air infect. C'est néanmoins une propriété fort heureuse, car il est en même temps très-vénéneux et son odeur avertit de sa présence. Il a une saveur repoussante, qui masque son acidité, d'ailleurs très-faible. Sa densité est 1,19, ce qui donne $1^{gr},54$ pour le poids du litre.

Propriétés vénéneuses. — C'est un gaz très-délétère; car $\frac{1}{1500}$ dans l'air suffit pour faire périr un oiseau, $\frac{1}{800}$ donne la mort à un chien, et $\frac{1}{200}$ fait périr un cheval. Les animaux à sang froid paraissent au contraire très-peu sensibles à son action.

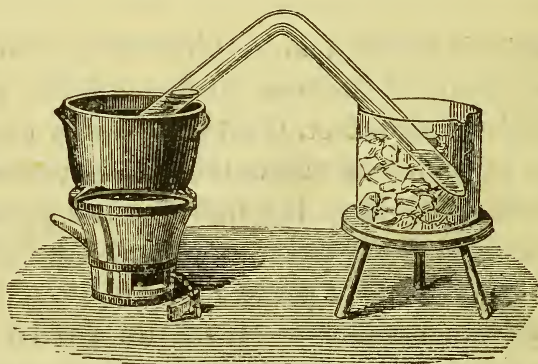
Les ouvriers qui vident les fosses d'aisance sont exposés à ses émanations; aussi ne fait-on jamais pénétrer dans une fosse sans y avoir préalablement descendu un fourneau embrasé qu'on laisse suspendu dans cette enceinte, afin de brûler l'hydrogène sulfuré. De plus, on attache la personne qui doit descendre de façon à pouvoir la retirer rapidement si elle perdait connaissance. L'asphyxie est si soudaine qu'on la désigne vulgairement sous le nom de *plomb*.

Le meilleur antidote de ce gaz étant le chlore, on fera respirer aux personnes asphyxiées de petites quantités de ce gaz, qu'on obtiendra en plaçant du chlorure de chaux dans une serviette sur laquelle on verse peu à peu du vinaigre. Le chlore détruit l'acide sulfhydrique pour former, outre du soufre, de l'acide chlorhydrique, qui est loin d'être vénéneux comme l'acide sulfhydrique.

Liquéfaction et solidification. — L'hydrogène sulfuré se liquéfie sous une pression de 16 atmosphères. Ce li-

quide est très-mobile; sa densité est 0,91. Quand on abaisse sa température à — 80°, il se solidifie en cristaux.

On peut le liquéfier en le foulant dans un vase en verre à parois très-fortes, jusqu'à ce qu'on atteigne la pression de 16 atmosphères, mais on y arrive plus facilement en abandonnant du bisulfure d'hydrogène dans un vase scellé à la lampe et recourbé (*fig.* 150).



(Fig. 150.)

Le bisulfure se décompose en soufre cristallisé et en acide sulfhydrique qui, fortement comprimé par lui-même dans ce petit espace, se liquéfie. On le condense dans l'autre branche du tube en entourant celle-ci d'un mélange de glace et de sel.

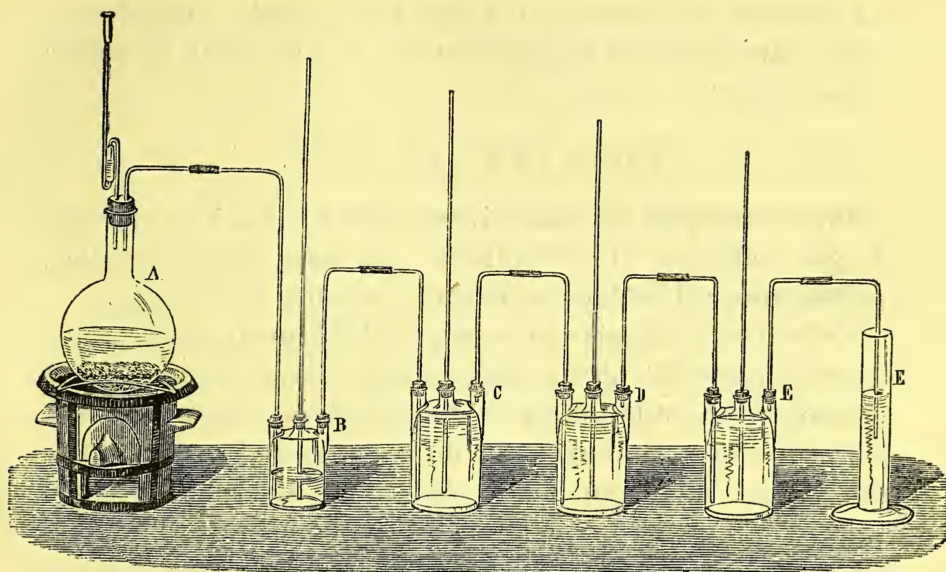
Dissolution. — L'eau dissout 3 fois son volume d'acide sulfhydrique à 15° et 4 fois son volume à 0°. Cette solution s'opère dans l'appareil de Woulf (*fig.* 151); il faut avoir soin de remplir presque entièrement les flacons d'eau et d'employer de l'eau bouillie, parce que la dissolution d'acide sulfhydrique s'altère très-rapidement à l'air.

Propriétés chimiques. — L'acide sulfhydrique est partiellement décomposé par la chaleur et par l'étincelle électrique.

326. **Action de l'oxygène.** 1° *Oxygène sec.* — L'oxygène et l'acide sulfhydrique secs n'ont pas d'action l'un sur l'autre à la température ordinaire. Ils réagissent au contraire à la température rouge. Les phénomènes varient suivant que l'oxygène est ou n'est pas en excès.

a. Oxygène en excès.

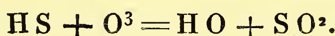
Quand on enflamme dans l'air un jet très-fin d'acide sulfhy-



(Fig. 151.)

drique, il se produit de l'eau et de l'acide sulfureux, qui disparaissent dans l'atmosphère.

Si l'on mêle dans un flacon un volume d'acide sulfhydrique et un volume et demi d'oxygène, puis qu'on y mette le feu, une vive détonation se fait entendre : les parois du flacon restent transparentes,



$$HS + O^3 = HO + SO^2.$$

b. Acide sulfhydrique en excès.

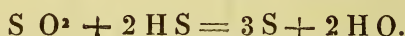
Si dans cette expérience on emploie une quantité moindre d'oxygène, il se dépose du soufre, qui trouble les parois du vase.

Le soufre se dépose parce que la quantité d'oxygène, étant insuffisante pour brûler les deux corps combustibles, brûle de préférence l'hydrogène, qui est le plus combustible.

Ce dépôt de soufre est mis encore en évidence par l'inflammation de l'acide sulfhydrique enfermé dans une éprouvette étroite.

Dans les couches d'acide sulfhydrique voisines de l'ouverture de l'éprouvette, il se fait de l'eau et de l'acide sulfureux.

Ce dernier se détruit au contact de l'acide sulfhydrique venant de l'intérieur en grand excès, et il se forme du soufre et de l'eau :



$$SO^2 + 2HS = 3S + 2HO.$$

On prouve qu'il en est ainsi, en mettant le feu à un mélange de gaz sulfureux et sulfhydrique fait dans les proportions précédentes : il se dépose aussitôt du soufre et de l'eau.

Cette production de soufre sera probablement utilisée dans l'avenir pour obtenir du soufre avec les sulfates naturels et notamment avec le sulfate de chaux (plâtre) si commun dans la nature. Ce sel calciné avec du charbon donne du sulfure de calcium lequel, au contact de l'eau et de l'acide carbonique produit par la combustion du charbon, fournit de l'hydrogène sulfuré, qui, brûlé incomplétement, donne un dépôt de soufre.

2° *Oxygène humide.* Les phénomènes changent considérablement si les gaz sont humides.

Une dissolution d'acide sulfhydrique est altérée à froid par l'oxygène ou par l'air; il en résulte de l'eau et du soufre :



$$HS + O = HO + S.$$

La liqueur devient rapidement laiteuse par le soufre qui s'y forme et qui reste en suspension; au bout de quelque temps, elle abandonne un dépôt blanc jaunâtre de soufre très-divisé. Ce fait justifie les précautions que nous indiquons pour préparer la solution de ce gaz.

327. **Action de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique réagissent au rouge quand ils sont secs et donnent lieu à un dépôt de soufre :



$$SO^2 + 2HS = 2HO + 3S.$$

Si l'on mêle dans une éprouvette des volumes égaux d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux, le gaz disparaît aussitôt qu'on y fait arriver quelques gouttes d'eau.

Le charbon, les laves, le fer portés à l'incandescence déterminent l'oxydation de l'acide sulfhydrique, en présence de

l'air, à une température relativement peu élevée, et la formation de l'acide sulfureux. Cette propriété, ainsi que celle que possède un mélange humide d'acide sulfureux et d'acide sulfhydrique de se changer en soufre et en eau ont conduit M. Piria à donner une explication des fumées qui se produisent dans la solfatare d'Agnano, près de Naples, et qu'on nomme des *fumerolles*.

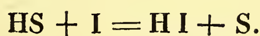
Ces fumerolles renferment de l'acide sulfhydrique, de l'eau, et du soufre qui forme la fumée en raison de son état pulvérulent. Quand on en approche un morceau d'amadou ou de charbon rouge, la fumerolle augmente, parce que l'acide sulfhydrique donne de l'acide sulfureux, et que le mélange fournit une nouvelle dose de soufre solide.

M. Piria pense que le soufre et l'eau, qui se trouvent dans les fumerolles, sont produits dans les cavités volcaniques par la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'air en présence de l'humidité.

328. **Action de l'oxygène en présence des corps poreux.** — M. Dumas a montré que les phénomènes d'oxydation varient encore lorsque l'acide sulfhydrique se trouve au contact de l'air humide en présence des corps poreux; il plaça dans une étuve chauffée de 40° à 50° du linge humecté d'eau, et il y fit arriver lentement du gaz sulfhydrique. Au bout de quelques heures il agita ce linge dans de l'eau pure, et il constata dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique. L'oxydation est donc plus profonde : l'acide sulfureux fait place à l'acide sulfurique.

Cette expérience explique la destruction rapide du linge, des baignoires en zinc, des piscines en carbonate de chaux, etc., dans les établissements d'eaux minérales sulfureuses.

329. **Action des corps halogènes. Dosage de l'acide sulfhydrique.** — L'iode décompose l'acide sulfhydrique, comme le font le chlore et le brome,



$$HS + I = HI + S.$$

Nous verrons plus tard que cette propriété est utilisée pour la préparation de l'acide iodhydrique. Nous dirons seulement

ici qu'elle sert de base au dosage de l'acide sulfhydrique. Ce mode d'essai est connu sous le nom de *sulfhydrométrie.*

On verse dans un vase en verre un poids ou un volume déterminé d'une dissolution d'acide sulfhydrique ; on y ajoute quelques gouttes d'amidon dissous, puis on y fait tomber peu à peu une solution alcoolique d'iode, titrée (c'est-à-dire contenant une quantité d'iode déterminée), et l'on s'arrête au moment où la liqueur se colore en bleu. L'iode colore l'amidon à cet instant, parce qu'il ne trouve plus d'hydrogène qui s'empare de lui, ou, ce qui revient au même, parce qu'il n'y a plus d'acide sulfhydrique à détruire.

330. **Action des métaux.** — Les métaux sont attaqués en général par l'acide sulfhydrique et changés en sulfures; l'argent lui-même est noirci rapidement par l'acide sulfhydrique en présence de l'eau.

Les métaux alcalins réagissent énergiquement et fournissent des sulfhydrates de sulfures :



$$K + 2HS = KSHS + H.$$

331. **Action des bases.** — On obtient des sulfures :



$$MO + HS = MS + HO.$$

Avec la potasse et la soude, ce sont des sulfhydrates de sulfures si l'acide sulfhydrique est en excès :



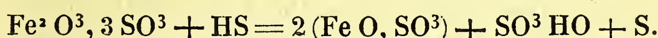
$$KOHO + 2HS = KSHS + 2HO.$$

332. **Action des solutions salines.** — L'acide sulfhydrique précipite les solutions des métaux des trois dernières sections, et fournit des colorations souvent caractéristiques. Avec les sels de plomb il se forme un sulfure noir qui joue un rôle malheureux, car les peintures à l'huile de nos appartements sont le plus souvent formées par de la céruse, qui est du carbonate de plomb, et à la longue elles noircissent par suite des émanations sulfhydriques. On évite toute altération des peintures en substituant le blanc de zinc (*oxyde de zinc*) au blanc de plomb (*céruse*), parce que le sulfure de zinc est blanc comme l'oxyde.

333. **Rôle chimique.** — L'acide sulfhydrique est un acide très-faible : sa dissolution donne à la teinture du tournesol une couleur rouge vineux.

Il réagit sur les oxydes métalliques, et fournit de l'eau et des sulfures correspondant aux oyydes.

On doit surtout l'envisager comme un agent de réduction, et on l'emploie notamment pour ramener les sels de sesquioxyde de fer à l'état de sels de protoxyde. Prenez une solution de sulfate de peroxyde de fer, dirigez-y un courant d'hydrogène sulfuré, laissez quelque temps en contact, faites bouillir, puis filtrez rapidement en recueillant la liqueur dans un flacon à petit goulot. Cette solution, qui avait la teinte de l'ocre, est devenue verte :



$$Fe^2 O^3, 3\,SO^3 + HS = 2\,(Fe\,O, SO^3) + SO^3\,HO + S.$$

L'hydrogène sulfuré réduit aussi l'acide azotique en donnant des vapeurs nitreuses, et le bioxyde d'azote en produisant du protoxyde d'azote ; du soufre est précipité en même temps.

334. **Composition.** — On introduit dans une cloche courbe sur le mercure (*fig.* 152) un volume connu d'acide sulfhydrique et un fragment d'étain (on n'emploie pas le potassium, parce qu'il fournit du sulfhydrate de sulfure de potassium). On chauffe ; l'étain se change en sulfure, et il reste un volume d'hydrogène égal au volume de gaz employé.



(Fig. 152.)

L'acide sulfhydrique contient donc un volume d'hydrogène égal au sien : si l'on retranche de la densité de l'acide sulfhydrique la densité de l'hydrogène, on a la proportion de soufre combinée à ce dernier.

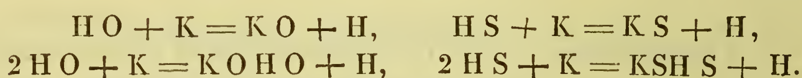
1^v d'acide sulfhydrique pèse...........	1,190
1^v d'hydrogène —	0,069
Il reste...........	1,121,

qui est environ la moitié de la densité du soufre.. 2,220

335. **Équivalent en poids, en volumes.** — L'acide sulfhydrique est un corps analogue à l'eau.

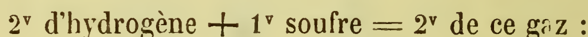
En effet : 1° Un volume de chacun de ces composés renferme un volume d'hydrogène uni à un demi-volume de soufre ou d'oxygène, qui sont des corps analogues (290).

2° L'acide sulfhydrique et l'eau réagissent de la même façon sur les corps, notamment sur les métaux, pour former des oxydes et des sulfures analogues, souvent isomorphes :



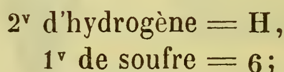
$$HO + K = KO + H, \qquad HS + K = KS + H,$$
$$2HO + K = KOHO + H, \qquad 2HS + K = KSHS + H.$$

Il est donc logique de rapporter la composition de ce corps à la même unité que l'eau, c'est-à-dire à 2 volumes d'hydrogène. On a donc :



2^v d'hydrogène + 1^v soufre = 2^v de ce gaz :

Or



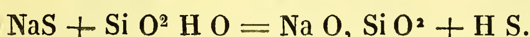
2^v d'hydrogène = H,
1^v de soufre = 6;

par conséquent, HS est la formule de ce gaz. Cette formule représente 2 volumes, et l'équivalent de ce corps est 17.

Vérification. Si l'on fait réagir le gaz sulfhydrique sur un oxyde, il faut employer 17 d'acide sulfhydrique pour décomposer l'équivalent de cet oxyde, c'est-à-dire pour décomposer 47 de potasse, 31 de soude, 116 oxyde d'argent, etc.

336. **Eaux sulfureuses.** — Il se dégage des eaux sulfureuses du sol ; ces eaux contiennent le soufre, soit à l'état de

sulfures solubles de potassium, de sodium, de calcium, etc., soit à l'état d'acide sulfhydrique. Ce dernier cas se présente lorsque l'eau qui s'est chargée de sulfures dans le sol y rencontre un acide, comme l'acide carbonique ou l'acide silicique, qui s'empare du métal et met en liberté l'acide sulfhydrique par la décomposition de l'eau :



$$NaS + Si\,O^2\,H\,O = Na\,O,\,Si\,O^2 + H\,S.$$

337. **Usages.** — L'acide sulfhydrique ou les sulfures sont utilisés dans le traitement de diverses maladies.

Il est fréquemment employé dans l'analyse minérale pour reconnaître et doser les métaux.

338. **Préparation.** — L'union de l'hydrogène et du soufre n'a lieu que vers 440° et encore est-elle très-partielle. Au-dessus de ce point l'hydrogène et le soufre se dissocient. Les corps poreux favorisent cette combinaison qui est toujours imparfaite.

On le prépare au moyen des sulfures métalliques.

1° *Sulfure d'antimoine.* Lorsqu'on tient à obtenir le gaz à l'état de pureté parfaite, on emploie le sulfure d'antimoine.

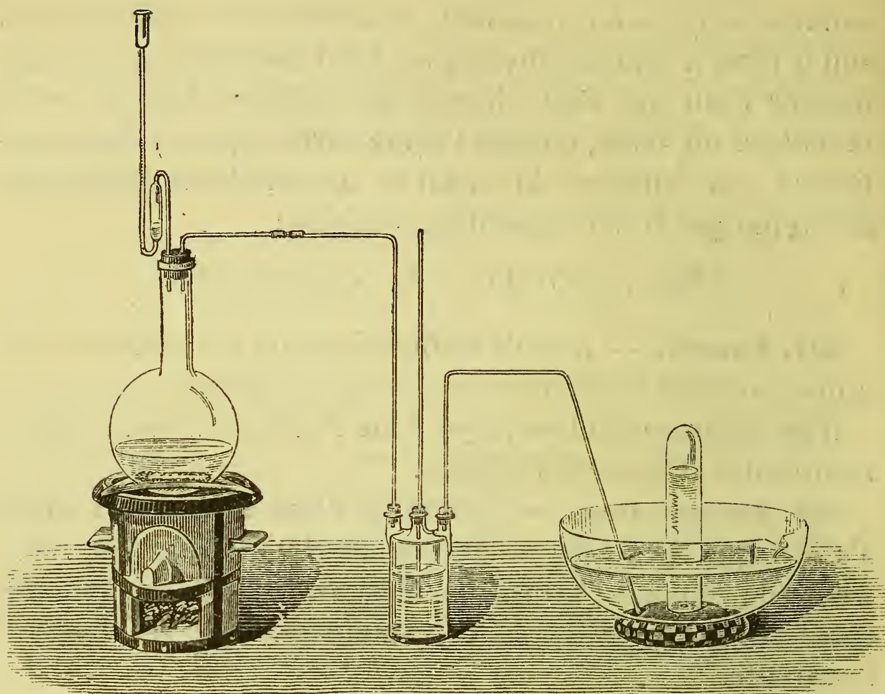
Cette matière se trouve dans le commerce en pains formés d'aiguilles brunes accolées les unes aux autres ; ces pains sont obtenus par la fusion du sulfure naturel, opérée dans le but de le séparer de sa gangue, qui est infusible.

On réduit le sulfure en poudre, et on le met dans un ballon avec un excès d'acide chlorhydrique. On adapte au ballon un flacon laveur contenant de l'eau, dans le but de retenir l'acide chlorhydrique entraîné avec l'acide sulfhydrique (*fig.* 153).

L'acide sulfhydrique, étant notablement soluble dans l'eau pure, ne peut être préparé et conservé sur ce liquide ; mais on peut le recueillir dans une terrine remplie d'eau salée, dans laquelle il est très-peu soluble.

Si on veut l'obtenir sec, on fait suivre le flacon laveur d'un tube rempli de chlorure de calcium, et l'on opère la récolte du gaz sur la cuve à mercure.

La réaction a lieu à une douce chaleur, elle s'exprime par l'égalité suivante :



(Fig. 153.)



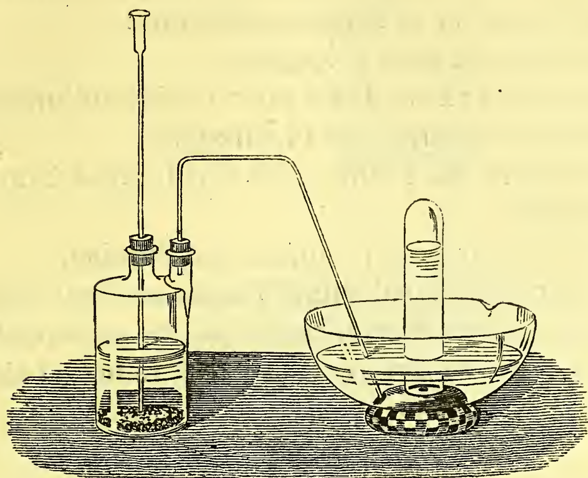
$$Sb\,S^3 + 3\,H\,Cl = Sb\,Cl^3 + 3\,H\,S.$$

Le chlorure d'antimoine reste dissous dans l'eau de l'acide chlorhydrique. Une petite quantité de chlorure d'antimoine est entraînée, et est attaquée par l'acide sulfhydrique pour donner du sulfure d'antimoine orangé qu'on observe dans le flacon laveur et dans les tubes.

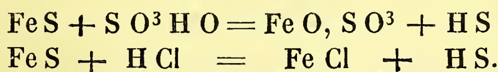
2° *Sulfure de fer.* On emploie souvent dans les laboratoires le sulfure de fer en place du sulfure d'antimoine.

Ce sulfure de fer se prépare artificiellement en jetant, dans une cuiller en fer ou dans un creuset en terre portés au rouge, un mélange de deux parties de fer et d'une partie de soufre, et en calcinant quelques instants jusqu'à ce que la masse devienne rouge jusqu'au centre.

On traite ce sulfure par de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, ou par de l'acide chlorhydrique étendu d'un seul volume d'eau. La réaction ayant lieu à la température ordinaire, on se sert de l'appareil à hydrogène (*fig.* 154) :



(Fig. 154.)



$$FeS + SO^3HO = FeO, SO^3 + HS$$
$$FeS + HCl = FeCl + HS.$$

Le sulfate et le chlorure de fer se retrouvent dans le flacon. Il est préférable d'employer l'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de fer reste dissous dans l'eau, tandis que souvent le sulfate se dépose en cristaux sur le sulfure de fer et arrête l'action ultérieure.

L'acide sulfhydrique gazeux, préparé par le sulfure de fer, renferme ordinairement de l'hydrogène, parce qu'il y a le plus souvent dans ce sulfure un peu de fer qui a échappé à l'action du soufre; dans la majeure partie des cas, cet hydrogène qui est en très-petite quantité ne gêne pas les réactions qu'on veut produire.

339. **Généralités sur la production des composés hydrogénés.** — L'affinité du soufre pour l'hydrogène est insuffisante à déterminer la formation de l'acide sulfhydrique. La réaction a lieu quand on met en présence d'un acide, peu destructible et énergique comme l'acide sulfurique, un sulfure métallique, renfermant un métal comme le fer, capable de former avec l'oxygène un oxyde susceptible à son tour de saturer l'acide sulfurique.

Diverses causes tendent à produire la réaction quand on emploie le sulfure de fer et l'acide sulfurique :

1° L'affinité du fer pour l'oxygène,

2° L'affinité de l'oxyde de fer pour l'acide sulfurique,

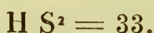
3° L'affinité du soufre pour l'hydrogène,

4° La rencontre du soufre et de l'hydrogène à un état de division extrême.

Il en est de même pour le sulfure d'antimoine.

On ne pourrait pas substituer l'acide azotique aux acides sulfurique et chlorhydrique, parce que cet acide, cédant avec facilité une partie de son oxygène, serait réduit et changerait le soufre en acide sulfurique.

BISULFURE D'HYDROGÈNE.



$$HS^2 = 33.$$

340. Cette substance, extrêmement instable, ne sert guère qu'à préparer l'hydrogène sulfuré liquide.

On fait bouillir, pendant une heure environ, dans un litre d'eau, 150 à 200 grammes de soufre en fleur et un poids égal de chaux éteinte, puis on filtre pour séparer le soufre et la chaux qui ne se sont pas dissous. La liqueur contient un mélange de divers sulfures de calcium plus sulfurés que le protosulfure, mélange qu'on nomme le polysulfure de calcium.

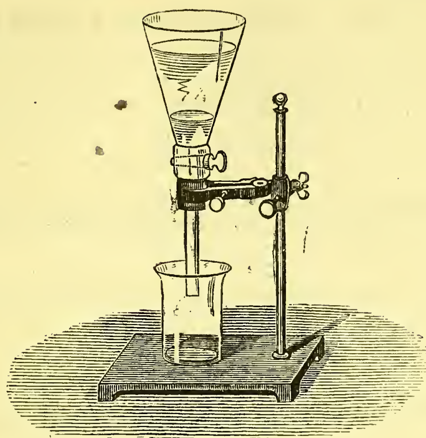
On fait tomber peu à peu ce liquide dans de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son poids d'eau, placé dans un entonnoir à robinet, et l'on en ajoute tant qu'il se forme un précipité laiteux : ce précipité est du soufre (*fig.* 155).

Si la liqueur était du bisulfure de potassium pur, il se produirait la réaction suivante :



$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2;$$

mais il y a des sulfures plus sulfurés qui fournissent un dépôt de soufre. Il se forme aussi du soufre par suite d'une destruction partielle du bisulfure d'hydrogène au moment où il se forme.



(Fig. 155.)

Il est probable que c'est un produit complexe contenant, outre le bisulfure d'hydrogène, des sulfures d'hydrogène plus sulfurés provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfures de potassium plus sulfurés que le bisulfure.

Le bisulfure d'hydrogène se précipite au fond de l'entonnoir sous forme d'une couche huileuse, qu'on sépare du liquide surnageant en ouvrant peu à peu le robinet.

Propriétés. — C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur désagréable, blanchissant la peau comme l'eau oxygénée. Le temps, l'eau, etc., le détruisent très-rapidement, la chaleur le décompose instantanément. Il donne naissance, comme le bioxyde d'hydrogène, à un grand nombre de phénomènes catalytiques. Ainsi, lorsqu'on mouille de l'oxyde d'argent avec ce liquide cet oxyde est détruit et le sulfure d'hydrogène prend feu.

Récapitulation des composés oxygénés et hydrogénés du soufre. — Il résulte de la détermination de l'équivalent du soufre (291) et de l'analyse des composés oxygénés de ce corps que :

1° L'équivalent de l'acide hyposulfureux est formé de

$$\begin{array}{r} S^2 = 32 \\ O^2 = 16 \\ \hline S^2O^2 = 48. \end{array}$$

2° L'équivalent de l'acide sulfureux (305) est formé de

$$\begin{array}{r} S = 16 \\ O^2 = 16 \\ \hline S\,O^2 = 32. \end{array}$$

3° L'équivalent de l'acide hyposulfurique (322) est formé de

$$\begin{array}{r} S^2 = 32 \\ O^5 = 40 \\ \hline S^2\,O^5 = 72. \end{array}$$

4° L'équivalent de l'acide sulfurique (318) est formé de

$$\begin{array}{r} S = 16 \\ O^3 = 24 \\ \hline S\,O^3 = 40. \end{array}$$

L'analyse des trois autres acides du soufre montre que :

5° L'équivalent de l'acide pentathionique est formé de

$$\begin{array}{r} S^5 = 80 \\ O^5 = 40 \\ \hline S^5\,O^5 = 120. \end{array}$$

6° L'équivalent de l'acide tétrathionique est formé de

$$\begin{array}{r} S^4 = 64 \\ O^5 = 40 \\ \hline S^4\,O^5 = 140. \end{array}$$

7° L'équivalent de l'acide trithionique est formé de

$$\begin{array}{r} S^3 = 48 \\ O^5 = 40 \\ \hline S^3\,O^5 = 88. \end{array}$$

Donc, en prenant 16 pour l'équivalent du soufre, la composition des sept combinaisons oxygénées du soufre est représentée par les formules les plus simples possibles, dans lesquelles il n'entre aucun nombre fractionnaire d'équivalents. Ces formules sont $S^2\,O^2$, $S\,O^2$, $S^2\,O^5$, $S\,O^3$, $S^3\,O^5$, $S^4\,O^5$, $S^5\,O^5$,

Il résulte également de l'analyse de l'acide sulfhydrique (335) et de celle du bisulfure d'hydrogène que :

1° L'équivalent de l'acide sulfhydrique est formé de

$$\begin{array}{r}H = 1\\ S = 16\\ \hline HS = 17.\end{array}$$

2° L'équivalent du bisulfure d'hydrogène est formé de

$$\begin{array}{r}H = 1\\ S^2 = 32\\ \hline HS^2 = 33.\end{array}$$

Donc encore, en prenant 16 pour équivalent du soufre, la composition des deux combinaisons hydrogénées du soufre est représentée par les formules les plus simples possibles, HS, HS^2.

Par conséquent, cette quantité vérifie la définition que nous avons donnée de l'équivalent des corps simples (63).

Outre ces considérations, il est une raison majeure qui détermine ce choix. L'acide sulfhydrique et les sulfures sont analogues à l'eau et aux oxydes, par conséquent on doit prendre pour équivalent du soufre le poids de ce corps qui remplace 8 d'oxygène : or 16 est précisément ce poids.

SÉLÉNIUM.

$Se = 39,75$

Corps très-analogue au soufre.

341. **Historique; préparation.** — Le sélénium se rencontre toujours avec le soufre. Quelquefois on les trouve ensemble à l'état natif, comme dans l'île de Lipari; le plus souvent on rencontre le sélénium à l'état de séléniure dispersé dans le sulfure correspondant. La découverte du sélénium, opérée en 1817 par Berzélius, en est une preuve; cet illustre chimiste remarqua qu'un dépôt rouge pulvérulent se formait dans les chambres de plomb des fabriques de Fahlun en Suède, où l'on fabriquait l'acide sulfurique à l'aide de la pyrite de fer. Ce dépôt essayé au chalumeau dégagea une odeur de radis altéré. Comme on attribuait par erreur cette odeur au tellure, il en conclut d'abord que le sulfure de fer contenait du tellure; il profita de cette circonstance pour étudier ce corps, et il constata bientôt que la poudre rouge n'était pas du tellure, mais un corps nouveau, qui lui ressemble beaucoup et qu'il nomma *sélénium* (de σελήνη, lune).

Il vit également que, lorsque le tellure dégage l'odeur infecte qu'on avait cru être un de ses caractères propres, cela tient simplement à ce que le sélénium accompagne le tellure.

Le soufre, le sélénium et le tellure se rencontrent donc dans les mêmes minerais.

On le retire aujourd'hui des dépôts des chambres de plomb par une fusion avec du carbonate de potasse additionné d'azotate, suivie d'un traitement par l'eau qui laisse les métaux à l'état de composés insolubles et qui dissout le séléniate et le sulfate alcalins formés dans la fusion.

La solution est bouillie avec de l'acide chlorhydrique qui transforme l'acide sélénique en acide sélénieux, évaporée, puis soumise à un courant longtemps prolongé de gaz sulfureux qui

ramène l'acide sélénieux à l'état de sélénium pulvérulent. Pour l'extraire des séléniures métalliques on les réduit en poudre fine et on les traite par l'acide chlorhydrique qui attaque les carbonates et divers oxydes métalliques. On lave le résidu, on le sèche et on le chauffe au rouge sombre avec son poids de flux noir. Les divers séléniures sont dans cette action transformés en séléniure de potassium qui, traité par l'eau bouillante, se dissout tandis que les métaux restent dans la matière insoluble (*M. Wohler*). La solution de séléniure abandonnée à l'air dépose peu à peu de petits cristaux de sélénium.

Propriétés physiques ; analogie avec le soufre. — Le sélénium ressemble beaucoup au soufre, même par ses propriétés physiques. Il est susceptible d'affecter plusieurs états distincts; on en connaît deux principaux. Le sélénium obtenu par l'acide sulfureux constitue une poudre rougeâtre, amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone.

Quand on la chauffe elle se ramollit vers 100° et elle reste à cet état un certain temps après le refroidissement. Elle fond vers 250° et si on soumet le produit fondu à un refroidissement lent il donne une matière, non cristalline et d'un rouge si foncé qu'il paraît noir.

Lorsqu'on porte ce sélénium à 96°, sa température s'élève brusquement et arrive en peu d'instants à 217°, point où la fusion de cette variété a lieu. La matière a changé complétement d'état physique, car celle-ci est cristalline, bleuâtre, et elle offre l'éclat et la cassure d'un métal. Cette variété s'écrase sous le marteau, se laisse limer et prend un beau poli. Elle est soluble dans le sulfure de carbone, elle ne se ramollit pas vers 100°. Le sélénium obtenu par l'abandon à l'air du séléniure de potassium est à cet état.

Il y a donc deux variétés de sélénium, différant l'une de l'autre par la quantité de chaleur latente qu'elles contiennent, et susceptibles de se transformer l'une dans l'autre en gagnant ou en perdant de la chaleur.

On a annoncé aussi que le sélénium cristallise sous des formes incompatibles.

Il entre en ébullition vers 700°. Sa vapeur est jaune et présente des variations de densité comme celle du soufre.

342. **Propriétés chimiques ; analogie avec le soufre.** — Il brûle avec une flamme bleuâtre, en dégageant l'odeur fétide de chou pourri ; on attribue cette odeur à un oxyde de sélénium mal défini, ou à un peu d'acide sélénhydrique parce que l'odeur semble ne pas se produire dans l'air sec. Il se forme dans cette combustion de l'acide sélénieux, qu'on obtient mieux dans un courant d'oxygène ou par l'action de l'acide nitrique concentré. (Le soufre donne de l'acide sulfurique dans cette dernière circonstance). Cet acide sélénieux est solide, cristallisable, volatil vers 300°. Il est très-soluble dans l'eau surtout à chaud. Le zinc, le fer en présence des acides, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré le réduisent à l'état de sélénium.

Il existe un acide sélénique, $Se\,O^3$, comparable à l'acide sulfurique, précipitable par les mêmes réactifs, donnant des sels isomorphes avec les siens. Il constitue un liquide très-dense, très-avide d'eau et très-acide. Pour l'obtenir, on oxyde le sélénium par le nitrate de potasse, et on traite le séléniate de potasse obtenu par l'azotate de plomb en présence de l'eau. Il se forme un précipité de séléniate de plomb qui est lavé, mis en suspension dans l'eau et soumis à un courant d'hydrogène sulfuré : ce qui donne du sulfure de plomb insoluble et de l'acide sélénique dissous qu'on sépare et qu'on évapore.

Il existe un acide sélénhydrique qui se forme avec le séléniure de fer et l'acide sulfurique étendu, par une réaction semblable à celle qui donne l'acide sulfhydrique. Il possède les propriétés générales de l'acide sulfhydrique. Il est plus vénéneux que lui, et il a notamment une action énergique sur l'odorat qu'il paralyse momentanément. Il brûle en donnant, si l'air n'est pas en excès, un dépôt pulvérulent de sélénium. C'est un acide faible comme l'acide sulfhydrique, et il est formé par l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume de sélénium avec une condensation d'un tiers ; sa formule est $H\,Se$.

TELLURE.

Te = 64,50

Analogue au sélénium et au soufre.

Historique. — Le tellure a été découvert par Müller de Reichenstein en 1782, dans des minerais aurifères de Transylvanie. Il remarqua des fumées blanches en chauffant au chalumeau certaines parties de ces minerais, et il crut qu'elles étaient dues à l'antimoine. Il eut des doutes cependant, et il en envoya à Klaproth qui y reconnut l'existence d'un corps nouveau et découvrit ses principales propriétés; Bergmann et Berzélius l'étudièrent ensuite.

343. **Propriétés. Analogies avec le soufre et le sélénium.** — Nous avons vu que le sélénium prend l'état métallique dans certaines circonstances. Le tellure a tous les caractères physiques d'un métal, mais il a toutes les allures du soufre et du sélénium au point de vue chimique.

Il est blanc d'argent, il cristallise dans le système rhomboédrique, il est cassant et se pulvérise avec facilité.

Il semble exister, comme ses deux voisins au moins sous deux états allotropiques. Ses composés sont isomorphes avec les leurs et se trouvent associés avec eux dans la nature.

Il fond vers 400°, et il émet des vapeurs blanches comme l'antimoine. Il distille au rouge vif; on accélère cette distillation par un courant d'hydrogène. Sa vapeur est jaune et présente des variations comme celles du soufre et du sélénium. Il brûle dans l'air au rouge avec une flamme bleue.

Il existe un acide tellureux solide $Te\,O^2$, un acide tellurique solide $Te\,O^3$, et un gaz tellurhydrique $H\,Te$ qui a la composition et les propriétés générales de l'acide sulfhydrique et de l'acide sélénhydrique.

Préparation. — Ce corps très-rare se retire des minerais d'or de la Transylvanie qui renferment, en outre, du quartz, du plomb, du soufre, du tellure et du sélénium. On l'amène, par des traitements longs et difficiles, à l'état d'acide tellureux, et on le réduit, comme le sélénium, par le zinc, ou mieux par l'acide sulfureux.

344. **Analogies des corps de la première famille.** — Il résulte de l'étude précédente que l'oxygène, le soufre, le sélénium, et le tellure présentent de très-grandes analogies. Ces quatre corps constituent donc une famille très-naturelle. Nous reviendrons en détail, à la fin de ces leçons, sur la classification des métalloïdes en familles que nous devons à M. Dumas. Disons seulement que 1 volume de ces corps considérés à l'état gazeux se combine, avec condensation d'un tiers, à 2 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'un acide faible.

DEUXIÈME FAMILLE.

Il existe une deuxième famille, aussi naturelle que la famille dont l'oxygène, le soufre, le sélénium, et le tellure sont les éléments. Cette nouvelle famille renferme le chlore, le brome et l'iode dont les analogies sont aussi parfaites que possible, et le fluor qu'on ne peut pas séparer des trois corps précédents.

Voici le caractère, commun à ces corps, le plus important à considérer : 2 volumes de ces substances, considérées à l'état gazeux, se combinent, sans condensation, à 2 volumes d'hydrogène pour donner 4 volumes d'un acide énergique.

CHLORE.

Synonymes : acide muriatique déphlogistiqué ou oxygéné.

$Cl = 35{,}50$

Gaz jaune verdâtre, agissant énergiquement sur les organes respiratoires, notablement soluble dans l'eau, liquéfiable.

Rôle chimique. — Agent très-comburant.

Historique. — Ce corps a été découvert par Scheele, en 1774, dans les circonstances suivantes. On lui avait remis, pour en faire l'analyse, un minéral noir dont la composition était inconnue à cette époque : c'était le *bioxyde de manganèse*. Pour arriver à déterminer sa nature, il le traita par l'a-

cide chlorhydrique, qu'on appelait l'acide marin, et il obtint une matière gazeuse comme l'air, et possédant une couleur verdâtre et une odeur très-forte. Il en conclut que l'acide marin avait perdu du phlogistique au contact de ce minéral, et il lui donna le nom d'*acide marin déphlogistiqué.*

Cette découverte eut pour la chimie d'immenses résultats, non-seulement à cause de l'importance considérable du chlore, mais aussi parce qu'elle conduisit Scheele à la découverte du manganèse, du barium [1] et probablement à celle de l'oxygène lui-même.

Quand la théorie de Stahl disparut devant la théorie de Lavoisier, le nom précédent fit place à celui d'*acide marin oxygéné.* Berthollet, partant de l'hypothèse, admise à l'époque, que tous les acides étaient oxygénés, arriva naturellement à conclure que le bioxyde de manganèse, traité par l'acide marin, suroxyde ce dernier, puisqu'il perd de l'oxygène en agissant sur lui.

Gay-Lussac et Thenard observèrent un dégagement d'hydrogène en traitant l'acide muriatique sec par le potassium ; il fallut donc admettre que cet acide renferme de l'hydrogène. La production du chlore pouvait alors s'expliquer de deux façons : ou bien l'oxygène du bioxyde de manganèse oxyde l'acide muriatique, comme l'admettait Berthollet, ou bien cet oxygène brûle l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et fournit un corps plus simple que lui.

Gay-Lussac et Thenard virent parfaitement cette double hypothèse ; ils choisirent la première, probablement par respect pour Berthollet, leur maître, tandis que Davy, qui travaillait ce même sujet en Angleterre, admit la seconde qui est l'hypothèse vraie.

Ampère nomma ce corps simple, le chlore (χλωρὸς, *jaune verdâtre*).

345. **État naturel.** — Le chlore est très-abondant autour

[1] Le bioxyde de manganèse, remis à Scheele, contenait du carbonate de baryte.

de nous. On le trouve, surtout à l'état de chlorure de sodium qui est désigné vulgairement par le nom de *sel*. Ce corps entre à la dose de 2 pour 100 environ dans l'eau de mer, et il est connu alors sous le nom de sel *marin*; il forme des bancs considérables dans le sol, et on l'appelle alors le sel *gemme*. Le chlorure de sodium est accompagné d'ordinaire par les chlorures de potassium, de calcium et de magnésium. On trouve dans certains minéraux divers chlorures, et notamment ceux d'argent, de plomb. On a signalé l'acide chlorhydrique dans les eaux de quelques rivières et dans plusieurs émanations souterraines.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le chlore est un gaz jaune verdâtre, doué d'une odeur très-désagréable. Dès qu'il pénètre dans les organes respiratoires il les désorganise, amène la toux, une oppression pénible et même des crachements de sang, si l'on en respire des quantités un peu fortes.

Sa densité est 2,44, ce qui donne $3^{gr},15$ pour le poids du litre.

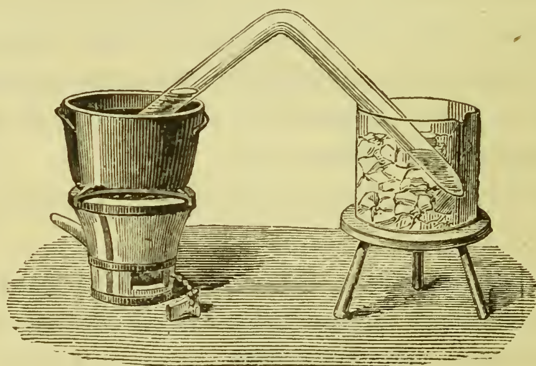
Solubilité du chlore. — Il est soluble dans l'eau; on se sert plus souvent de la solution de chlore que du gaz chlore lui-même. Sa solubilité n'est pas considérable : l'eau en dissout $1^{v},44$ à 0°. Contrairement à la loi que nous avons énoncée (167), cette solubilité croît avec la température, car l'eau dissout $3^{v},07$ de chlore à 8° ; cet accroissement de solubilité provient de la formation, vers la température de 0°, d'un hydrate solide. La destruction de cet hydrate commence vers 8° et alors la solubilité décroît à partir de cette température ; ainsi la solution ne renferme plus que $2^{v},42$ de chlore à 17°, et $1^{v},02$ à 70°.

L'hydrate de chore se solidifie un peu au-dessus de 0°, ce qui rend sa préparation facile : il suffit d'entourer de glace un flacon rempli d'eau dans lequel on dirige du chlore. Quand la concentration est suffisante, l'hydrate se dépose en flocons cristallins, jaune-vert, formés de 28 de chlore et de

72 d'eau; ce qui conduit à lui donner pour formule, Cl + 10 HO.

346. **Liquéfaction.** — Le chlore se liquéfie à la température de 15° sous une pression de 5 atm. L'hydrate de chlore sert à préparer le chlore liquide; on égoutte rapidement les cristaux, on les presse dans du papier buvard, et on les introduit dans un tube recourbé qu'on ferme ensuite à la lampe.

Si l'on chauffe ce tube à 35° ou 40°, l'hydrate se détruit et fournit du chlore gazeux qui se liquéfie en partie par sa propre pression. On obtient deux couches liquides superposées; celle du fond est jaune foncé, elle est formée par du chlore liquéfié, tandis que celle qui la surmonte est une dissolution de chlore. Le chlore liquéfié distille dans l'autre branche du tube, si on la refroidit avec de la glace ou avec un mélange réfrigérant (*fig.* 156).



(Fig. 156.)

Les cristaux d'hydrate se reforment quand on abandonne le tube à la température ordinaire, et ce vase peut servir indéfiniment à refaire cette expérience.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

347. **Pouvoir comburant.** — Le chlore sec ne se combine pas à l'oxygène : ce n'est donc pas un corps combustible.

Il est même, dans un grand nombre de cas, plus comburant que l'oxygène lui-même. Il chasse ce dernier de la plupart de ses combinaisons. Le phosphore, l'arsenic, l'an-

timoine, le potassium prennent feu dans le chlore à la température ordinaire, tandis qu'ils ne brûlent dans l'oxygène qu'à la condition d'avoir été enflammés en un point. On réalise d'ordinaire l'expérience avec la poudre d'arsenic et d'antimoine : il se produit une gerbe de feu, et une fumée de chlorure dont il faut se préserver, en fermant aussitôt le flacon.

Cependant, le chlore ne s'unit pas au corps qui est, vis-à-vis de l'oxygène, un des premiers combustibles, au carbone : un charbon rouge s'éteint aussitôt qu'on le plonge dans le chlore. Une *bougie* y brûle quelques instants, parce qu'elle contient de l'hydrogène, mais elle s'éteint presque aussitôt.

348. **Action de l'hydrogène.** — L'action énergique du chlore sur l'hydrogène est le trait le plus saillant de son histoire chimique.

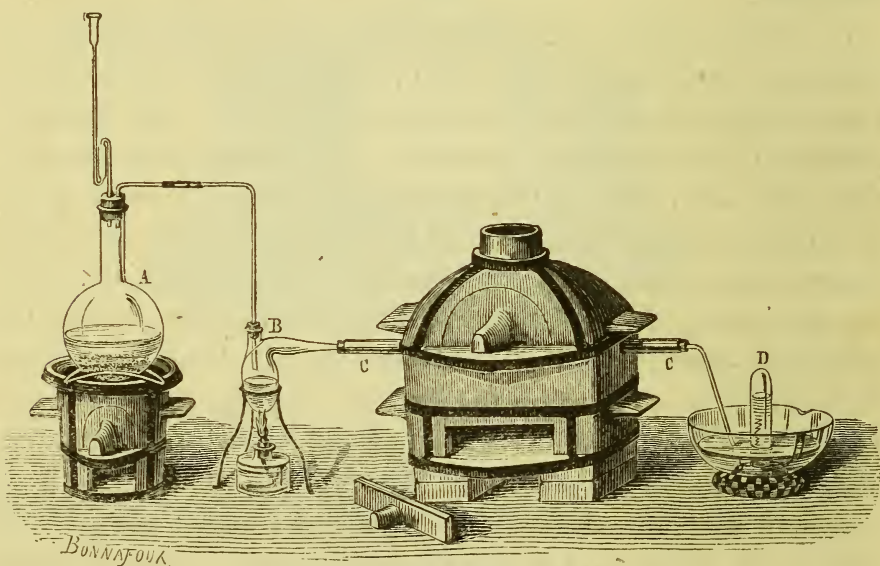
Le chlore s'unit immédiatement à l'hydrogène quand le mélange reçoit un rayon de soleil ; l'action est si instantanée que le flacon éclate si l'ouverture est étroite : une flamme sillonne le mélange à ce moment. La combinaison de ces deux gaz est lente à la lumière diffuse ordinaire, elle cesse de s'opérer dans une obscurité profonde. Lorsque l'on veut opérer cette combinaison instantanée dans un cours, et qu'on n'a pas les rayons du soleil à sa disposition, on y arrive en mesurant exactement des volumes égaux des deux gaz dans un petit flacon que l'on bouche avec du liége sans trop serrer, et en plaçant celui-ci à côté d'une éprouvette, haute et et large, où l'on enflamme du bioxyde d'azote recueilli d'avance, et agité au moment de l'expérience avec 3 à 4 c. c. de sulfure de carbone. Les rayons chimiques de cette flamme bleue opèrent la combinaison, et le bouchon est violemment projeté. L'acide chlorhydrique est le résultat de cette union. Le chlore est, d'après ce qui précède, plus comburant que l'oxygène vis-à-vis de l'hydrogène, puisque la réaction a lieu à la température ordinaire. Cependant la chaleur est moins intense : un gramme d'hydrogène, qui se change en acide chlorhydrique, dégage 23783 unités de chaleur, tandis

qu'il en produit 34462 quand il se transforme en eau.

On avait admis que le chlore, soumis à un soleil ardent, se change en une modification allotropique parce qu'il se combine avec l'hydrogène dans l'obscurité et qu'il dégage plus de chaleur par son action sur la potasse. Il est probable que cette énergie plus considérable tient à ce que le chlore contient de l'acide hypochloreux produit, sous l'influence de la radiation solaire, par l'action du chlore sur un peu d'eau restant dans le gaz.

Le chlore attaque la plupart des substances hydrogénées : l'eau, l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique et les matières organiques.

349. **Action de l'eau.** — Le chlore décompose l'eau au rouge en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène (*fig.* 157).



(Fig. 157.)

A, ballon producteur du chlore.

B, cornue contenant de l'eau en ébullition où arrive le chlore.

C, tube en porcelaine, plein de fragments de porcelaine, pour que les vapeurs se mélangent bien dans l'intérieur.

On porte ce tube au rouge.

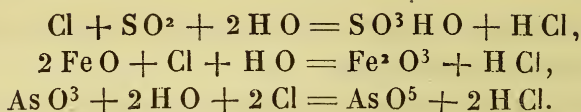
D, éprouvette où l'on recueille l'oxygène. L'acide chlorhydrique se dissout dans l'eau.

Cette réaction se passe également lorsqu'on abandonne une dissolution de chlore à la lumière diffuse; le liquide se décolore à la longue et prend une réaction acide. Sous l'influence des rayons solaires la décomposition est plus rapide. L'oxygène ne se dégage pas en totalité dans ces deux derniers cas; au moment où il prend naissance, il s'unit en faible partie au chlore, et forme de l'acide hypochloreux et de l'acide perchlorique (*M. Barreswil*). C'est en raison de cette action de la lumière qu'on conserve toujours l'eau de chlore dans des flacons recouverts de papier noir ou en verre rouge ou jaune. Si le papier est noir, la lumière ne pénètre pas dans le flacon ; si le verre est rouge ou jaune, il n'y entre pas sensiblement de rayons chimiques, car les rayons violets sont les rayons chimiques, et le rouge est, par rapport au violet, à l'autre extrémité du spectre.

Le courant électrique réagit sur l'eau de chlore. L'eau est d'abord décomposée et il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène. Plus tard, l'eau et l'acide chlorhydrique se détruisent simultanément; l'hydrogène se dégage, tandis qu'une partie du chlore et de l'oxygène s'unit pour former des composés oxygénés du chlore. (*M. Riche.*)

350. **Rôle oxydant du chlore.** — La décomposition de l'eau par le chlore joue un rôle considérable et donne la clef d'une des propriétés les plus utiles du chlore : c'est son *pouvoir oxydant.* La solution d'acide sulfureux, et celle de sulfate de protoxyde de fer, qui s'oxydent lentement à l'air, s'oxydent instantanément en présence du chlore. L'acide arsénieux ne se change pas, dans l'air ou dans l'oxygène, en acide arsénique à la température ordinaire : le chlore en présence de l'eau opère immédiatement cette transformation.

Les égalités suivantes rendent compte de ces oxydations, basées sur la mise en liberté de l'oxygène par la décomposition de l'eau par le chlore :



$$Cl + SO^2 + 2\,HO = SO^3\,HO + HCl,$$
$$2\,FeO + Cl + HO = Fe^2O^3 + HCl,$$
$$AsO^3 + 2\,HO + 2\,Cl = AsO^5 + 2\,HCl.$$

351. **Action de l'acide sulfhydrique.** — Le chlore décompose l'acide sulfhydrique, car, si l'on fait passer du chlore dans une éprouvette contenant de l'acide sulfhydrique, on voit aussitôt un dépôt de soufre se former. La réaction est la suivante :



$$Cl + HS = HCl + S.$$

Nous avons vu le parti qu'on tirait de cette réaction dans les empoisonnements par l'acide sulfhydrique (325).

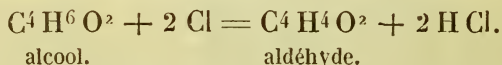
Action de l'ammoniaque. — L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique encore son action sur l'ammoniaque.

L'ammoniaque est détruite par le chlore (190, 3°).

Action des matières organiques. — L'action du chlore sur les matières organiques est encore due à la présence de l'hydrogène dans ces composés.

352. 1° **Oxydation des matières organiques par le chlore.** — Deux cas peuvent se présenter : ou bien la matière perd de l'hydrogène, ou bien elle gagne de l'oxygène. La transformation de l'alcool en aldéhyde et en acide acétique est un exemple saillant de cette double action.

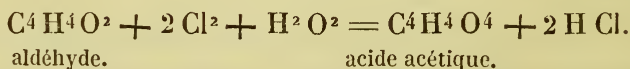
1° En effet, l'alcool, en présence du chlore et de l'eau, fournit de l'aldéhyde,



$$\underset{\text{alcool.}}{C^4H^6O^2} + 2\,Cl = \underset{\text{aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + 2\,HCl.$$

L'alcool a perdu deux équivalents d'hydrogène.

2° L'aldéhyde, en présence du chlore naissant, se change en acide acétique :



$$\underset{\text{aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + 2\,Cl^2 + H^2O^2 = \underset{\text{acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + 2\,HCl.$$

L'aldéhyde a gagné deux équivalents d'oxygène. Si l'on continue l'action du chlore, l'oxydation se poursuit et l'on obtient finalement de l'acide carbonique, de l'eau, et de l'acide chlorhydrique.

Ce mode d'action du chlore sur les matières organiques n'est pas le plus ordinaire.

353. 2° **Phénomènes de substitution.**— Le chlore s'empare de tout ou d'une partie de l'hydrogène, mais, pour chaque équivalent d'hydrogène enlevé, un équivalent de chlore pénètre dans le composé, de sorte que le nombre total d'équivalents reste le même. Le chlore remplace si exactement l'hydrogène que la substitution d'un, de deux et même de trois équivalents d'hydrogène n'altère pas sensiblement le rôle chimique du composé.

L'acide acétique a pour formule $C^4 H^3 O^3, H O$;

on obtient, en faisant agir le chlore sur lui,

l'acide acétique monochloré... $C^4 H^2 Cl O^3, H O$,
l'acide acétique trichloré...... $C^4 Cl^3, O^3, H O$,

qui sont des corps très-analogues à l'acide acétique lui-même. C'est, pour employer une comparaison, comme si l'on enlevait une pierre d'un édifice en la remplaçant par une autre de nature différente : celle-ci garderait sa nature propre dans l'édifice, mais elle n'altérerait en rien la forme de l'édifice lui-même.

Cette théorie célèbre, due à M. Dumas, est l'origine de la majeure partie des progrès de la chimie organique, et elle a permis d'expliquer une foule de réactions de la chimie minérale.

354. 3° **Destruction brusque des matières organiques par le chlore.** — Le chlore agit enfin sur les matières organiques, pour les détruire complétement si l'on fait intervenir une température élevée. Quand on mêle une partie d'hydrogène bicarboné et trois parties de chlore, et qu'on approche un corps enflammé du mélange, il prend feu, et la combustion se propage jusqu'au fond de l'éprouvette. Il se forme en même temps un dépôt de charbon considérable, qui reste sur les parois du vase. L'hydrogène se sépare du charbon pour se changer en acide chlorhydrique; le charbon, n'ayant aucune affinité pour le chlore, se précipite sous forme de noir de fumée.

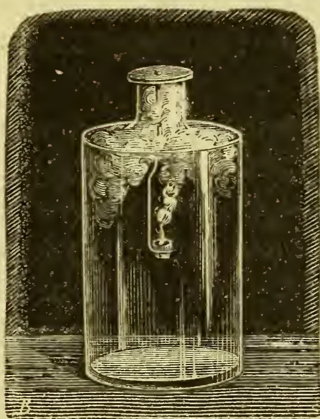
355. **Décoloration par le chlore.** — C'est encore à l'affinité du chlore pour l'hydrogène qu'il faut attribuer la décoloration des matières organiques par cet agent.

Le tournesol, l'indigo, le vin, l'encre ordinaire qui est une combinaison d'oxyde de fer et de tannin, sont blanchis par l'eau de chlore.

Quand on plonge dans l'eau de chlore une feuille de papier écrite avec de l'encre ordinaire la teinte noire disparaît. Le fer, qui est dans l'encre, n'est pas enlevé, de sorte qu'on peut faire reparaître les caractères en plongeant la feuille de papier, soit dans une dissolution de prussiate de potasse qui précipite le fer en bleu, soit dans une dissolution faible de sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite le fer en noir. Si, après avoir détruit la couleur par le chlore, on lave le papier à l'acide oxalique, le fer est enlevé à son tour et toute reproduction des caractères devient impossible.

L'encre d'imprimerie, l'encre de Chine n'éprouvent aucune altération de la part du chlore, parce qu'elles sont formées par du noir de fumée, délayé dans des corps gras, et que le chlore est sans action sur le charbon.

356. **Action du chlore sur les métaux.** — Le chlore agit sur les métaux avec une extrême énergie, et son action sur eux se continue beaucoup mieux que celle de l'oxygène, parce que les chlorures sont en général fusibles et volatils et que les oxydes ne le sont pas. C'est ce que l'on exprimait autrefois en disant que le chlore donne *des ailes aux métaux*.



(Fig. 158.)

L'antimoine, le potassium prennent feu dans le chlore à la température ordinaire; le cuivre et le fer à peine chauffés se changent en chlorures avec incandescence lorsqu'on introduit des spirales de ces métaux dans le chlore (*fig.* 158). Le chlore est le meilleur et presque le seul dissolvant de l'or et du platine.

357. **Réactifs du chlore.** — Les chlorures sont moins nombreux que les oxydes.

Ils sont, en général, solubles. Trois sont peu solubles ou insolubles dans l'eau froide : le chlorure de plomb qui se dissout notablement dans l'eau bouillante, le chlorure de mercure et le chlorure d'argent qui sont à peu près insolubles.

Ce dernier chlorure sert toujours à reconnaître le chlore libre ou les chlorures. On verse dans la solution chlorurée quelques gouttes de nitrate d'argent dissous; il se forme un précipité blanc, caillebotté, qui noircit à la lumière. Ce précipité ne se dissout pas dans l'acide nitrique, il est soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

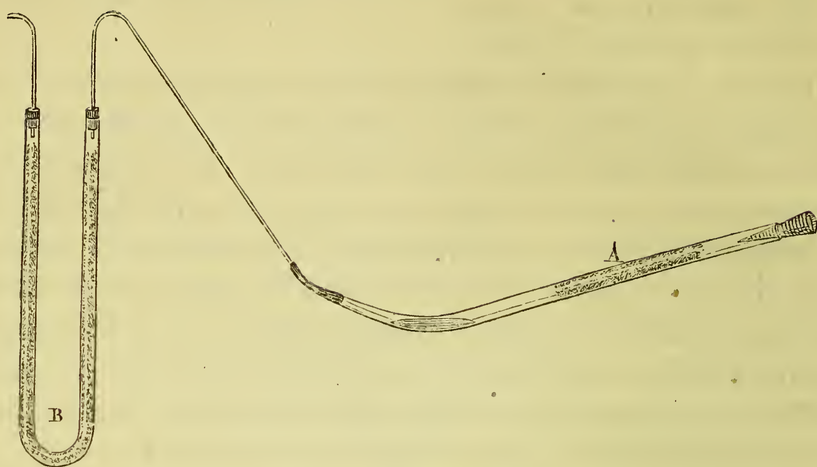
Quelques chlorures sont décomposables par l'eau.

358. **Équivalent du chlore.** — L'équivalent du chlore est celui dont la détermination a sans contredit le plus occupé les chimistes, par la raison que le chlore est le seul métalloïde commun dont l'équivalent ne soit pas un multiple exact de celui de l'hydrogène. M. Dumas a repris cette question dans ces derniers temps, et il a obtenu le nombre 35,5, qui confirme les déterminations anciennes de Wenzel et de Berzélius, ainsi que les expériences plus récentes de Pelouze, de M. Maumené et de M. de Marignac. Son procédé consiste à changer le chlore en chlorure d'argent : par conséquent, il faut que l'équivalent de l'argent soit fixé d'une façon incontestable. Or les expériences effectuées par M. de Marignac sur le nitrate d'argent prouvent que 8 d'oxygène exigent exactement 108 d'argent pour former le protoxyde d'argent, et que le poids 116 d'oxyde d'argent fournit un sel neutre avec 54 d'acide azotique : donc 108 est l'équivalent de l'argent.

Nous laisserons parler M. Dumas :

« Ceci admis, j'ai cherché combien 108 d'argent exigeaient de chlore pour se convertir en chlorure d'argent. A cet effet, j'ai placé dans un tube de verre, effilé par un bout, l'argent pur en grenailles qu'il s'agissait de chlorurer (*fig.* 159).

« J'ai dirigé dans le tube un courant de chlore pur et sec, et j'ai déterminé par une chaleur convenable la combustion



(Fig. 159.)

de l'argent dans le chlore et la fusion du chlorure d'argent formé.

« Dans une telle expérience il n'y a, comme on le voit, que trois pesées à effectuer : 1° celle du tube vide d'air ; 2° celle du tube vide d'air contenant l'argent ; 3° celle du tube vide d'air contenant le chlorure d'argent.

« Au moyen d'un robinet qui s'ajuste au tube, on peut le vider d'air et le peser en cet état. J'emploie comme tare un tube semblable au premier et qui lui fait équilibre.

« L'argent et le chlorure d'argent sont ainsi pesés dans le vide et l'on obtient le poids absolu.

« J'ai évité de faire usage du même poids d'argent pour chacune de mes expériences. Dans la première, j'ai opéré environ sur 5 grammes, dans la deuxième sur 10, et dans la troisième sur 20. »

L'argent destiné à être converti en chlorure étant placé dans le tube incliné, chauffé au rouge naissant, à travers lequel passe un courant de chlore sec, on voit le chlorure, à mesure qu'il se produit, entrer en fusion et s'écouler dans la partie inférieure du tube. L'expérience terminée et le tube refroidi, celui-ci est vidé d'air, puis pesé.

	Argent.	Chlorure.	Équiv. du chlore.
1.....	9,954.....	13,227.....	35,512
2.....	19,976.....	26,542.....	35,499

108 gr. d'argent exigent donc 35,5 gr. de chlore pour se convertir en chlorure.

Conclusion. — Ce poids de chlore est son équivalent, parce qu'il remplace 8 d'oxygène vis-à-vis de 108 d'argent. C'est également la quantité qui remplace 8 d'oxygène vis-à-vis de 39 de potassium, de 23 de sodium, etc., et surtout vis-à-vis de 1 d'hydrogène, point de départ des équivalents, pour former l'acide chlorhydrique.

C'est le poids de chlore qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation du chlore, et celui qui permet de représenter de la façon la plus simple la constitution des divers composés oxygénés du chlore et en général celle de tous ses dérivés.

Enfin, 35,5 de chlore est le poids de ce métalloïde qui se *substitue* à 1 d'hydrogène pour former dans les composés organiques et minéraux des substances semblables, par leur type et par leurs réactions générales, aux matières hydrogénées initiales.

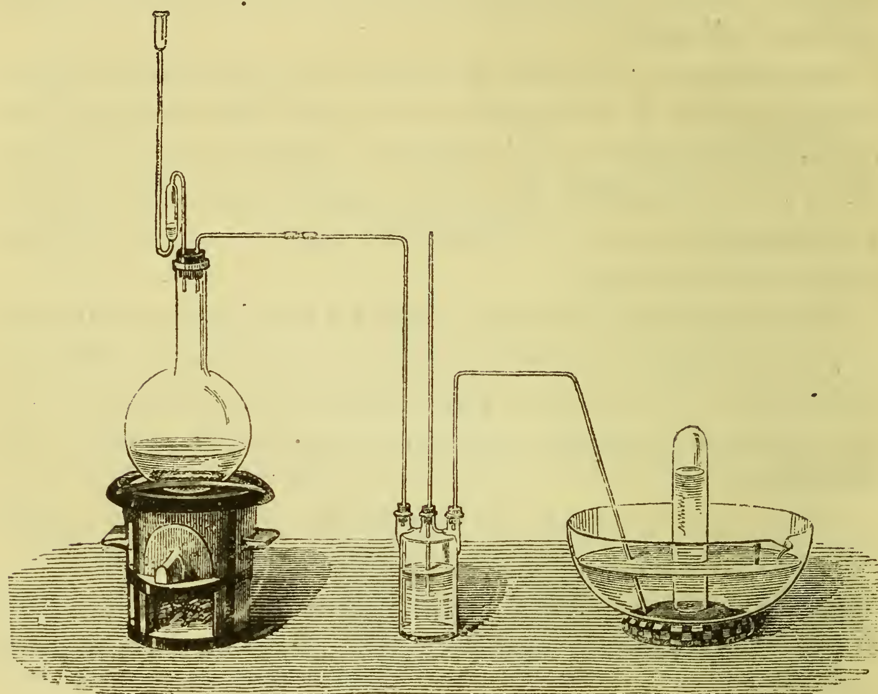
L'équivalent du chlore correspond à 2 volumes, parce que le poids 35,5 de chlore occupe le même volume que le poids 1 d'hydrogène. 2 volumes de chlore s'unissent à deux volumes d'hydrogène, équivalent de ce corps, pour former l'acide chlorhydrique HCl.

359. **Préparation du chlore par l'acide chlorhydrique.** — On prépare, en général, le chlore par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.

Chlore humide. Comme ce gaz est soluble dans l'eau, on ne peut le recueillir sur ce liquide qu'à la condition d'entretenir un dégagement très-rapide et de remplir complétement les flacons de gaz. On opère le plus souvent de cette façon dans les laboratoires, mais on pourrait éviter la perte de chlore en remplaçant l'eau ordinaire par l'eau saturée de sel qui dissout fort peu ce gaz.

On place dans un ballon le bioxyde de manganèse et l'acide

chlorhydrique. Le gaz chlore, qui résulte de leur réaction, est lavé dans un flacon renfermant de l'eau, et recueilli par les moyens ordinaires (*fig.* 160).



(Fig. 160.)

Le bioxyde de manganèse doit être en petits grains et non en poudre. Les doses les plus convenables, avec les produits du commerce, sont 1 partie de bioxyde et 4 parties d'acide.

L'action commence à froid, puis on chauffe très-peu et progressivement.

La réaction qui se passe est la suivante :



$$MnO^2 + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

Cependant il paraît se former d'abord la réaction :

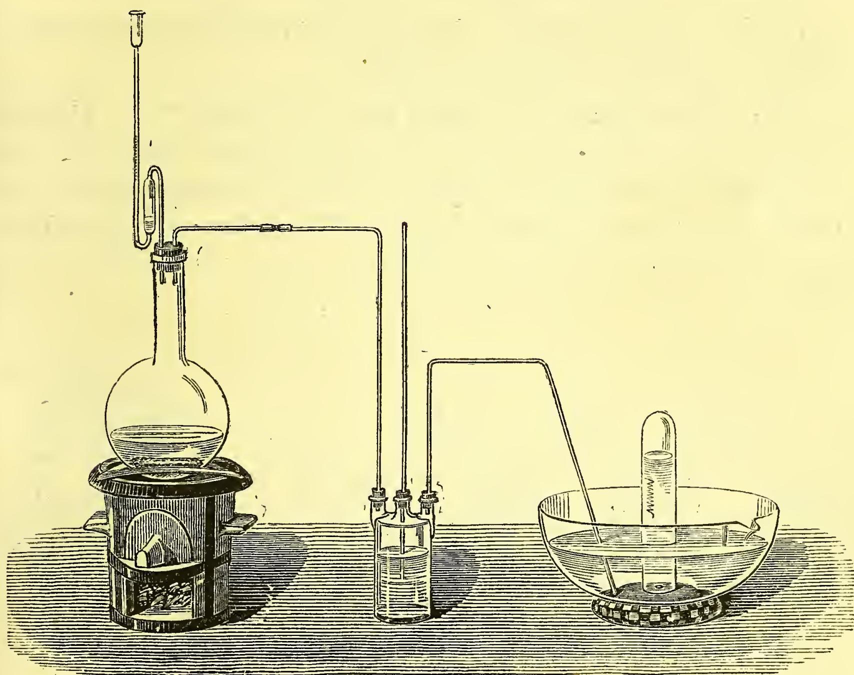


$$MnO^2 + 2\,HCl + MnCl^2 + 2\,HO.$$

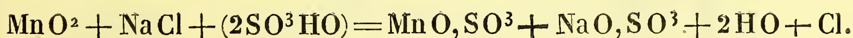
qui serait une simple substitution. On observe au moins que dans le principe il ne se dégage pas de gaz, surtout si la température est basse et que la liqueur prend une teinte brune foncée qui indique une action mutuelle des corps en présence.

360. **Préparation par le chlorure de sodium.** — L'acide chlorhydrique (*chlorure d'hydrogène*) peut être remplacé par d'autres chlorures, par le chlorure de sodium, par exemple (*sel ordinaire*).

L'appareil est le même que celui que nous venons de décrire; on place dans le ballon un mélange de parties égales de chlorure de sodium et de bioxyde; on l'arrose avec un poids d'acide sulfurique, égal à celui des précédents, étendu de son volume d'eau (*fig.* 161). Une légère chaleur détermine la réaction suivante :



(Fig. 161.)

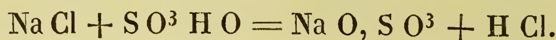


$$MnO^2 + NaCl + (2SO^3HO) = MnO,SO^3 + NaO,SO^3 + 2HO + Cl.$$

Ce moyen fournit tout le chlore contenu dans le chlorure de sodium. Malgré cet avantage sur le procédé, qui consiste à faire usage de l'acide chlorhydrique, on l'emploie rarement parce que le sel et l'acide sulfurique coûtent beaucoup plus cher que l'acide chlorhydrique.

On peut admettre que dans ce procédé c'est en définitive

l'acide chlorhydrique produit par l'action du chlorure de sodium sur l'acide sulfurique, qui réagit :



$$\text{Na Cl} + \text{S O}^3\ \text{H O} = \text{Na O, S O}^3 + \text{H Cl}.$$

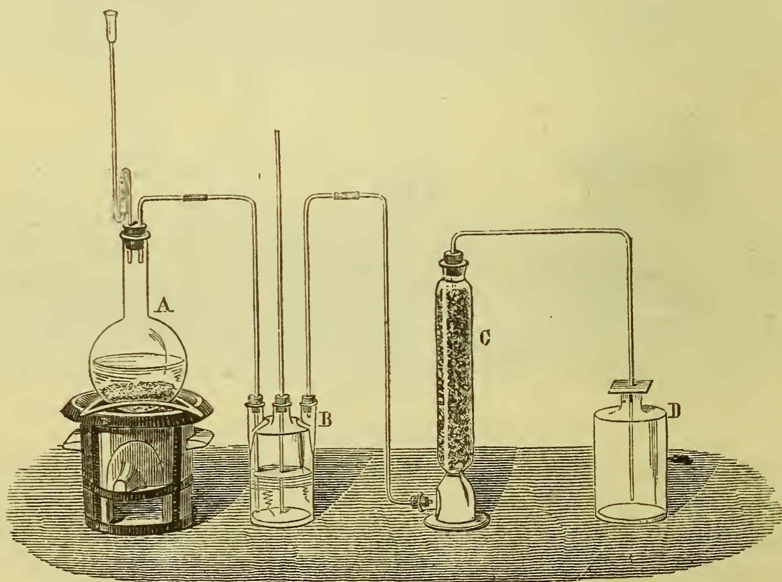
Cet acide chlorhydrique se change au contact du bioxyde en chlore et en chlorure de manganèse, et comme on fait intervenir un excès d'acide sulfurique, celui-ci décompose le chlorure de manganèse pour donner un second équivalent d'acide chlorhydrique :



$$\text{Mn Cl} + \text{S O}^3\ \text{H O} = \text{Mn O, S O}^3 + \text{H Cl}.$$

L'acide chlorhydrique, provenant de cette seconde source, dégage du chlore comme le premier.

361. **Préparation du chlore sec.** — Quand on se propose d'obtenir du chlore sec on se sert de l'un ou l'autre des procédés précédents. On dessèche le chlore lavé en faisant passer à travers une éprouvette C (*fig.* 162) contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

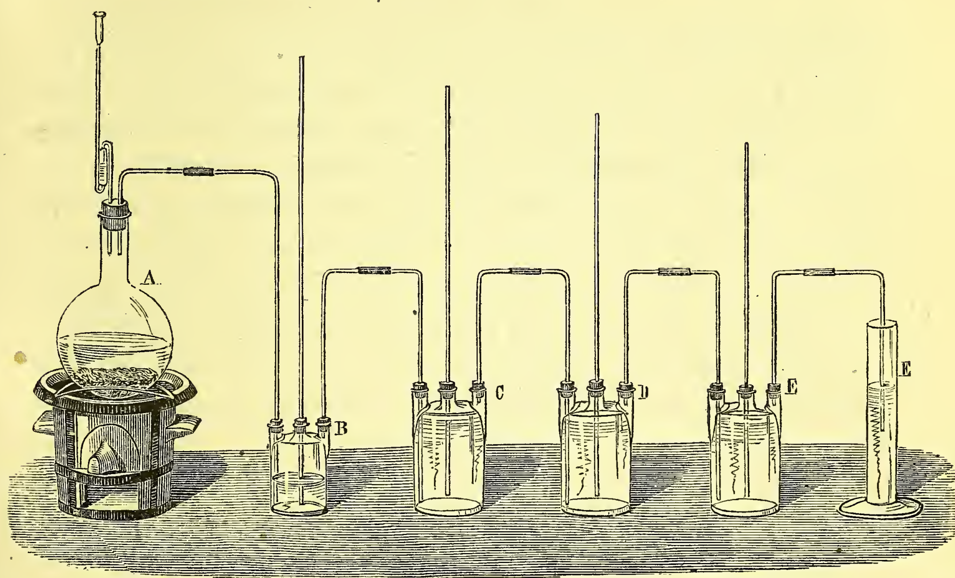


(Fig. 162.)

Pour le recueillir on ne peut le faire rendre dans le mercure, parce qu'il attaque ce métal, et forme du chlorure de mercure.

On profite de sa grande densité et on le dirige à la partie inférieure d'un flacon sec D plein d'air. Le chlore déplace l'air peu à peu, et quand l'atmosphère du vase est d'un vert jaunâtre très-prononcé, on bouche le flacon avec du liége, ou mieux avec un bouchon en verre, usé à l'émeri, parce que le chlore attaque le liége en produisant de l'acide chlorhydrique.

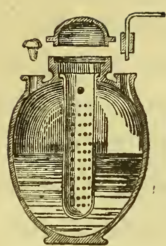
362. **Préparation de l'eau de chlore.** — Le chlore en dissolution se prépare, dans les laboratoires, au moyen de l'appareil de Woulf ordinaire. Le flacon B est plus petit que les autres et il n'est pas rempli d'eau ; le peu d'eau qu'il contient sert à retenir l'acide chlorhydrique entraîné (*fig.* 163).



(Fig. 163.)

Dans les fabriques, on remplace le ballon en verre par des bonbonnes en grès, de 50 à 60 litres de capacité, dans lesquelles on introduit de l'acide chlorhydrique jusqu'aux deux tiers. Ces bonbonnes reposent dans des chaudières en fonte qu'on remplit de sable. On réunit plusieurs bonbonnes bout à bout par des tuyaux de plomb et on les place sur un foyer commun.

On suspend d'ordinaire le bioxyde au milieu de la liqueur acide, dans des cylindres en terre percés de trous (*fig.* 164).


(Fig. 164.)

Par ce moyen, le bioxyde se trouve toujours en contact avec l'acide. Le chlorure de manganèse formé, ayant une densité plus grande que l'acide, tombe au fond de la bonbonne.

On s'est servi pendant un certain temps du résidu de cette fabrication, pour la désinfection des fosses d'aisances et pour l'épuration des gaz. Ces emplois sont à peu près abandonnés aujourd'hui. On régénère maintenant le bioxyde de manganèse dans la plupart des fabriques par le procédé suivant dû à M. Weldon.

Les résidus sont d'abord traités par du carbonate de chaux qui sature l'acide chlorhydrique restant, puis par un lait de chaux qui précipite du protoxyde de manganèse. Cet oxyde est recueilli, lavé, et enfin soumis à un courant d'air forcé qui le suroxyde et régénère du bioxyde de manganèse qu'on traite de nouveau par l'acide chlorhydrique. Il s'attaque plus facilement que le bioxyde naturel, ce qui est un avantage. Il a l'inconvénient de consommer plus d'acide chlorhydrique parce qu'il retient en combinaison une notable proportion de chaux.

On fait usage aussi d'un procédé très-original dû à Déacon qui consiste à enlever directement le chlore à l'acide chlorhydrique au moyen de l'oxygène de l'air.

On empile dans des chambres en briques des milliers de boulettes d'argile imprégnées d'une solution saturée de sulfate de cuivre, et on porte ces chambres vers 450°. On y fait arriver alors de l'air et de l'acide chlorhydrique en vapeur tel qu'il sort du four où on le fabrique, sans l'avoir préalablement recueilli dans de l'eau : ce qui constitue une économie considérable.

On recueille du gaz chlore à l'autre extrémité de l'appareil, et le sulfate de cuivre se retrouve intact de sorte que l'opération se continue sans qu'on ait à changer les boules d'argile. Il se produit vraisemblablement une transformation du sulfate en chlorure de cuivre que la chaleur et l'oxygène décomposent pour régénérer le sulfate de cuivre.

363. **Applications du chlore.** — Le chlore sert en immenses

quantités pour la décoloration. On n'emploie jamais le chlore gazeux, parce qu'il détruit les fibres au lieu de les blanchir. On ne fait pas usage de l'eau de chlore, parce qu'elle s'altère rapidement à la lumière, et que son transport causerait des frais considérables en raison de la petite quantité de chlore qu'elle contient; en outre, elle altère fortement la fibre des tissus. On se sert des chlorures décolorants et surtout du chlorure de chaux (368), qui renferme de grandes quantités de chlore sous un petit volume, qui ne le dégage qu'en présence d'un acide (ce qui permet d'en régler la dépense), et qui altère très-peu les fibres végétales.

Le chlore sert aussi à la désinfection, parce qu'il décompose l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque et les miasmes, corps organiques hydrogénés. Guyton de Morveau s'occupa d'une façon très-active de la désinfection par le chlore; ses premiers essais furent faits dans la cathédrale de Dijon, où des sépultures nombreuses avaient été faites, et ils eurent un plein succès.

La décoloration du chanvre et du lin consomme aujourd'hui beaucoup de chlore. C'est Berthollet qui fut le créateur de cette industrie; auparavant, on opérait ce blanchiment par l'exposition longtemps prolongée de ces tissus aux agents atmosphériques. Si l'on se rappelle qu'il y a de l'ozone dans l'air, que l'ozone a la faculté de décolorer les composés organiques, on est conduit à penser que, dans le mode ancien de blanchiment, l'ozone était l'agent actif. On verra (369) que dans la décoloration par le chlore c'est encore l'oxygène qui opère l'action décolorante. Grâce à cette application de Berthollet, une grande quantité de prés, qui servaient à étendre les toiles, ont été rendus à l'agriculture. La pâte à papier est également blanchie par le chlore.

Les chimistes font usage continuel du chlore pour chlorurer et oxyder les corps.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CHLORE.

364. Puisque le chlore et l'oxygène sont les deux corps les

plus électro-négatifs que nous connaissions, puisque, par conséquent, leur analogie chimique est extrêmement grande, nous devons nous attendre à ce que leurs combinaisons soient très-peu stables; l'expérience confirme cette idée, car ces deux corps ne s'unissent pas directement dans les conditions ordinaires. Cette faible affinité nous conduit à penser que ces mêmes corps doivent former un grand nombre de combinaisons (31); c'est ce que l'on constate : en effet, il en existe cinq parfaitement définies, et deux autres qu'on peut considérer comme produites par l'union de deux des composés précédents.

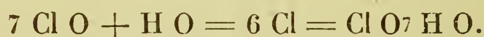
Les cinq combinaisons sont :

l'acide hypochloreux... $Cl\,O$,
l'acide chloreux....... $Cl\,O^3$,
l'acide hypochlorique... $Cl\,O^4$,
l'acide chlorique....... $Cl\,O^5$,
l'acide perchlorique.... $Cl\,O^7$.

Les deux autres sont :

l'acide chlorochlorique..... $Cl\,O^3, 2\,Cl\,O^5$
l'acide chloroperchlorique... $Cl\,O^3, 2\,Cl\,O^7$.

Tous ces corps sont caractérisés par leur facile décomposition. L'acide perchlorique est le plus stable de tous : il distille presque sans se détruire; ainsi, on peut l'obtenir avec l'acide hypochloreux :



$$7\,Cl\,O + H\,O = 6\,Cl = Cl\,O^7\,H\,O.$$

Les autres détonent à une température peu élevée; dans leur décomposition ils fournissent du chlore et de l'oxygène, ce qui en fait des oxydants énergiques. Ils se détruisent avec dégagement de chaleur, et ce fait coïncide, comme pour les composés oxygénés de l'azote, avec cet autre fait qu'ils ne se produisent pas directement avec leurs éléments (210).

ACIDE HYPOCHLOREUX.

$$Cl\,O = 43{,}5.$$

$Cl =$	81,59...	35,5...	2^v
$O =$	18,41...	8,0...	1^v
$Cl\,O =$	100,00...	43,5...	2^v .

Corps très-instable, agent énergique de décoloration.

Historique. — On doit sa découverte à M. Balard.

Propriétés physiques. — L'acide hypochloreux est un liquide rouge vermeil, bouillant à + 20°. Sa vapeur est jaune verdâtre; elle est douée d'une odeur qui rappelle celle du chlore et de l'iode. Elle attaque vivement les organes respiratoires. Sa densité est 2,98. L'eau en dissout 200 fois son volume environ.

365. **Propriétés chimiques.** — Ce corps est extrêmement peu stable ; une secousse un peu forte, imprimée au tube où il est renfermé, suffit quelquefois pour le détruire. Il détone au soleil et par une légère chaleur. Le phosphore, l'arsenic, le potassium le décomposent avec explosion lorsqu'on les met en contact avec lui.

Il possède un pouvoir décolorant considérable. Sa solution produit des phénomènes d'oxydation que l'oxygène et le chlore lui-même n'opèrent pas. Elle partage avec le bioxyde d'hydrogène la propriété de changer immédiatement le sulfure de plomb, qui est noir, en sulfate de plomb, qui est blanc ; elle oxyde l'acide oxalique et le transforme en acide carbonique. Cette solution doit être conservée à l'abri des rayons du soleil, parce qu'elle réagit sur l'eau dans ces conditions pour donner de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique. Elle est détruite aussi par l'ébullition sous la pression ordinaire.

366. **Composition.** — Gay-Lussac l'a déterminée en décomposant l'acide hypochloreux par la chaleur.

On prépare ce gaz et on le fait rendre dans un tube étroit portant 4 ou 5 boules soufflées à la lampe (*fig.* 165).

On chauffe la partie de ce tube qui est en avant des boules.

L'acide hypochloreux se décompose aux points chauffés, mais comme le tube est très-étroit la détonation qui en résulte est très-faible et ne peut pas occasionner sa rupture.

Quand l'expérience a duré quelque temps, on peut être sûr que les boules ne contiennent plus d'air, et qu'elles renferment seulement le chlore et l'oxygène libres. On les ferme alors aux points I avec le dard d'un chalumeau, et on analyse séparément le gaz de chaque ampoule.



(Fig. 165.)

On pèse l'ampoule, soit p son poids. On ouvre une de ses extrémités dans une solution très-faible de potasse qui absorbe le chlore. Quand le niveau de la potasse reste constant dans l'ampoule, on plonge celle-ci dans la solution de façon à ce que le niveau intérieur et le niveau extérieur coïncident; on bouche avec le doigt l'extrémité ouverte, on retourne l'ampoule et on la pèse après l'avoir bien essuyée : soit p' son poids.

$(p' - p)$ est le poids de la solution de potasse qui tient la place occupée par le chlore.

On remplit alors toute l'ampoule avec la solution de potasse et on la pèse : soit p'' son poids.

$(p'' - p')$ est le poids de la solution de potasse qui tient la place occupée par l'oxygène.

Comme la densité de cette solution est la même dans l'un et l'autre cas, ces deux poids sont entre eux comme les volumes de chlore et d'oxygène dont l'union constitue l'acide hypochloreux.

Or $$\frac{p' - p}{p'' - p'} = 2.$$

En conséquence, le chlore et l'oxygène se trouvent dans le rapport de deux volumes du premier à un volume du second.

Vérification. — La considération des densités sert de vé-

rification à cette analyse, et montre de plus que ces éléments sont condensés dans ce composé comme l'oxygène et l'hydrogène le sont dans l'eau.

En effet, si l'on ajoute

au poids d'un volume de chlore.....	2,440
le poids d'un demi-volume d'oxygène.	0,552
on obtient le nombre.....	2,993

qui est fort peu éloigné de la densité de l'acide hypochloreux.

367. **Équivalent.** — Si l'on rapporte cette composition à l'équivalent du chlore 2^{v}, on voit :

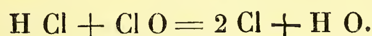
1° Que ce corps renferme un volume d'oxygène,

2° Que sa formule est Cl O,

3° Que cette formule représente 2 volumes,

4° Que son équivalent est 41,5. En effet ce nombre est la quantité d'acide hypochloreux qui sature 47 de potasse.

M. Balard a fait connaître un moyen plus simple pour analyser cet acide : l'acide hypochloreux est détruit par le gaz chlorhydrique en chlore et en eau,



$$\text{H Cl} + \text{Cl O} = 2\,\text{Cl} + \text{H O}.$$

Il faut employer 4 volumes d'acide chlorhydrique pour décomposer 2 volumes d'acide hypochloreux, et il en résulte 4 volumes de chlore.

On verra prochainement que 4 volumes d'acide chlorhydrique contiennent 2 volumes de chlore : donc les 2 volumes d'acide hypochloreux renferment 2 volumes de chlore. Ils contiennent en outre 1 seul volume d'oxygène, car 4 volumes d'acide chlorhydrique renferment 2 volumes d'hydrogène, et l'eau est formée de 1 volume d'oxygène pour 2 volumes d'hydrogène.

368. **Emplois.** — Gay-Lussac a reconnu que le pouvoir décolorant d'un volume d'acide hypochloreux est égal au pouvoir décolorant de deux volumes de chlore, ou, ce qui revient au même, que l'acide hypochloreux décolore deux fois plus

que le chlore qu'il renferme. Il faut donc admettre que l'acide hypochloreux agit non-seulement par son chlore, mais encore par l'oxygène naissant que contient la liqueur au moment où la décoloration a lieu, et qu'un volume d'oxygène décolore précisément comme deux volumes de chlore.

On comprend dès lors l'immense importance de l'acide hypochloreux et la préférence dont il doit jouir, comparativement au chlore. Cet acide n'est pas employé à l'état de liberté pour la désinfection et la décoloration, mais on fait un fréquent usage des mélanges des hypochlorites alcalins avec les chlorures correspondants; ces mélanges sont connus dans les arts sous les noms de chlorures désinfectants et décolorants.

On nommait eau de Javel celui de ces composés qui est formé par la potasse : $KO, Cl O + K Cl$. L'eau de Labarraque renferme la soude au lieu de la potasse, $Na O, Cl O + Na Cl$. Dans le commerce on donne aujourd'hui le nom d'eau de Javel à ce dernier composé, qui se prépare presque exclusivement parce que la soude est à un prix beaucoup inférieur à celui de la potasse. Enfin le chlorure de chaux a pour composition $CaO, Cl O + Ca Cl$.

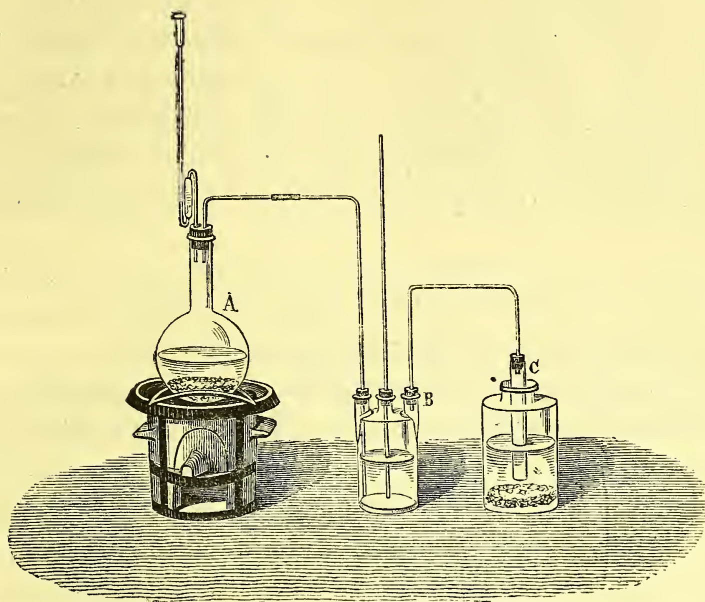
Le chlorure de chaux est de beaucoup le plus important, ce qu'il faut attribuer à son bas prix et à la commodité de son emploi. C'est une poudre blanche, facilement transportable dans des barils, ne donnant du chlore qu'au contact des acides, n'en fournissant qu'une quantité proportionnelle à celle de l'acide employé, et susceptible d'en dégager 110 à 120 litres par kilogramme.

Préparation des chlorures décolorants. — Pour les fabriquer, on fait passer du chlore dans une solution froide et étendue de potasse ou de soude (*fig.* 166), ou dans un lait de chaux. La réaction est analogue dans les trois cas :



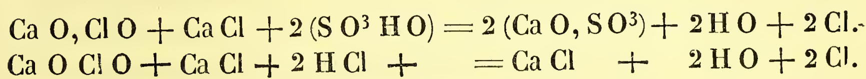
$$2 Ca O + 2 Cl = Ca O, Cl O + Ca Cl.$$

Les chlorures de potassium, de sodium, de calcium ne jouissent pas des propriétés décolorantes comme les hypochlorites; dès lors il semble que la moitié du chlore, qui est



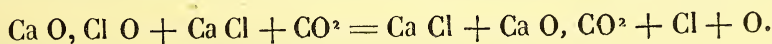
(Fig. 166.)

entrée dans les chlorures décolorants, se trouve perdue. Il n'en est rien; en effet, ces composés dégagent deux équivalents de chlore au contact d'un acide fort, comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique :



$$\mathrm{Ca\,O, Cl\,O + Ca\,Cl + 2\,(S\,O^3\,H\,O) = 2\,(Ca\,O, S\,O^3) + 2\,H\,O + 2\,Cl.}$$
$$\mathrm{Ca\,O\,Cl\,O + Ca\,Cl + 2\,H\,Cl\ + \quad = Ca\,Cl \quad + \quad 2\,H\,O + 2\,Cl.}$$

En présence d'un acide très-dilué, ou d'un acide faible, comme l'acide carbonique, il se forme un équivalent d'oxygène qui remplace l'équivalent de chlore du chlorure alcalin :



$$\mathrm{Ca\,O, Cl\,O + Ca\,Cl + CO^2 = Ca\,Cl + Ca\,O, CO^2 + Cl + O.}$$

369. **Théorie du blanchiment.** — On doit à M. J. Kolb des recherches pleines d'intérêt qui établissent d'une façon évidente que la décoloration est due surtout à l'oxygène auquel le chlore donne naissance, et que cette décoloration est produite par une oxydation et non pas par une déshydrogénation. Si l'on expose du fil bien desséché à un courant de chlore sec,

la fibre ne blanchit pas, mais elle se désagrège. Un fil de même nature soumis à l'action du gaz hypochloreux sec blanchit, mais il perd aussi sa cohésion. Il ne se produit pas d'eau dans ces actions, et, d'autre part, la fibre augmente de poids; par conséquent le blanchiment n'est pas le résultat d'une déshydrogénation, et, au contraire, il est produit par oxydation.

Lorsqu'on blanchit avec le chlore dissous on ne réussit qu'à la condition d'opérer avec une liqueur étendue, et encore la fibre est toujours notablement altérée.

Les hypochlorites très-étendus, mis en présence d'un acide faible, attaquent un peu les tissus, et l'altération des fibres serait moindre si on les plongeait dans des hypochlorites à l'abri des acides, mais l'action serait extrêmement lente. En résumé il y a une double action : 1° celle du chlore libre sur le tissu qui produit sa désagrégation ; et 2° la formation de l'oxygène par le chlore, formation qui amène la décoloration. Il faut arriver à annuler autant que possible la première action et à exalter la seconde.

Néanmoins, le chlore joue par lui-même un rôle utile en détruisant divers principes qui se forment en même temps que la cellulose dans la nature, et qui enlèveraient de la solidité aux tissus ou au papier, et l'on combine son action avec celle des alcalis pour arriver à les dissoudre. En effet, pour blanchir des toiles on les plonge alternativement dans des bains de liquides chlorés, et de solutions alcalines (carbonate de soude, savons). Le chlore fournit des matières brunes que le bain alcalin enlève.

Si l'on substitue au chlore de l'eau oxygénée, le tissu n'est pas endommagé.

370. **Préparation de l'acide hypochloreux.** — La décomposition des hypochlorites alcalins au contact des acides les plus faibles montre qu'on ne peut pas recourir à ce moyen pour préparer l'acide hypochloreux.

On y arrive en substituant aux bases fortes les bases très-faibles, comme l'oxyde de mercure, qui n'ont aucune tendance à s'unir avec l'acide hypochloreux.

On obtiendra très-facilement une dissolution de cet acide en agitant avec du gaz chlore de l'oxyde rouge de mercure en poudre très-fine, délayée dans un peu d'eau. L'opération se fait dans des flacons de chlore d'un litre ou deux, qu'on bouche, et qu'on agite fortement après y avoir introduit l'oxyde de mercure. Il se forme un oxychlorure de mercure qui se précipite en partie. La réaction s'exprime par l'égalité suivante :



$$2\,HgO + 2\,Cl = HgO, HgCl + ClO.$$

Si l'on avait besoin de la solution d'acide hypochloreux pur, il faudrait distiller la liqueur dans le vide pour en séparer l'oxychlorure de mercure. Mais le procédé suivant, qu'a fait connaître Pelouze, permet d'obtenir sans difficulté l'acide hypochloreux, liquide, gazeux, ou dissous.

Il existe une modification isomérique de l'oxyde de mercure HgO, qui, au lieu d'être rouge comme le *précipité per se*, est jaune. Cette variété est beaucoup plus attaquable par le chlore sec que la première ; on la prépare en versant de la potasse dans un sel de mercure renfermant l'oxyde HgO, et en lavant puis en séchant à 300° environ le précipité obtenu. On dirige un courant de chlore très-lent sur cette variété d'oxyde.

Préparation de l'acide hypochloreux. — 1° *Liquide* (*fig.* 167).

A, ballon producteur de chlore.

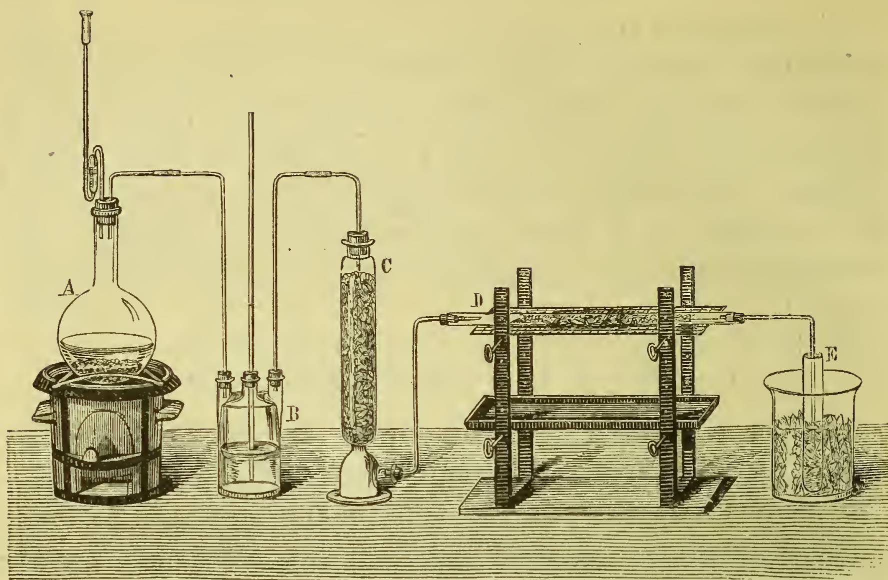
B, flacon laveur.

C, éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

D, tube horizontal contenant de l'oxyde jaune de mercure, délayé dans de la pierre ponce calcinée pour ralentir l'action. On le refroidit, dans le même but, avec un papier mouillé d'eau froide.

E, tube où l'acide se condense : ce tube est entouré d'un mélange de glace et de sel.

2° *Acide gazeux.* — On obtient cet acide à l'état gazeux en remplaçant le tube E par des flacons secs pleins d'air, ou



(Fig. 167.)

même en dirigeant le gaz dans des flacons pleins de mercure, car ce métal ne l'attaque que lentement.

3° *Solution.* — Si l'on se proposait simplement de préparer une dissolution d'acide hypochloreux, on supprimerait l'éprouvette qui sert à dessécher le chlore, et on recueillerait le gaz, au sortir du tube horizontal, dans un flacon contenant de l'eau.

On peut obtenir encore cette solution en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de chaux précipité ou réduit en poudre très-fine.

ACIDE CHLOREUX.

$$ClO^3 = 59,5$$

$Cl =$	59,63....	35,5....	2^v
$O^3 =$	40,37....	24,0....	3^v
$ClO^3 =$	100,00....	59,5	

Acide faible, très-peu stable.

Historique. — Il a été découvert par Millon.

Propriétés physiques. — C'est un gaz un peu plus jaune

que le chlore, doué de son odeur légèrement modifiée. Sa densité est 2,646. Il se liquéfie dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'eau en dissout 5 à 6 fois son volume et prend une couleur jaune d'or remarquable.

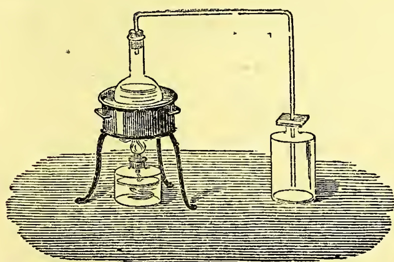
371. **Propriétés chimiques.** — Il est peu stable; il détone avec violence, à 50° ou 60°, ou en présence de beaucoup de corps, et notamment du phosphore, du soufre, du potassium et de l'arsenic. Il attaque le mercure rès-rapidement.

C'est un acide défini, et très-faible. Il ne s'unit aux bases qu'avec lenteur; les sels alcalins sont solubles dans l' eau, les autres sont en général insolubles ou peu solubles.

372. **Analyse.** — Pour l'analyser, on détermine la composition du chlorite de plomb. Sa formule est $Cl\,O^3$ et son équivalent est 59, 5, parce que c'est la quantité qui fait des chlorites neutres avec 47 K O, 31 Na O, 116 Ag O. Les chlorites neutres sont, par convention, ceux qui renferment trois fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base.

373. **Préparation.** — On l'obtient par la désoxydation de l'acide chlorique. On peut réaliser cette action au moyen de divers agents : les principaux sont le bioxyde d'azote, l'acide tartrique et l'acide arsénieux.

Ce dernier est ordinairement employé. On met dans un petit ballon (*fig.* 168) 3 parties d'acide arsénieux et 4 parties de chlorate de potasse pulvérisés, et on verse sur ce mélange 12 parties d'acide azotique pur et 4 parties d'eau ; le ballon doit être rempli aux trois quarts. Si l'acide nitrique n'est pas pur, ou si l'on chauffe trop, il se produit une explosion par suite de la trop grande rapidité de la réaction, et le gaz se décompose au fur et à mesure avec production de lumière.



(Fig. 168.)

On doit chauffer légèrement le ballon au bain-marie et avoir soin d'entourer le col avec du papier mouillé. Le gaz,

étant attaqué par le mercure, doit être recueilli dans des flacons pleins d'air ou dans l'eau.

ACIDE HYPOCHLORIQUE.

SYNONYME : oxyde de chlore.

$$ClO^4 = 62,5$$

$Cl =$	52,56....	37,5....	2^v
$O^4 =$	47,44....	32,0....	4^v
$ClO^4 =$	100,00....	67,5....	4^v

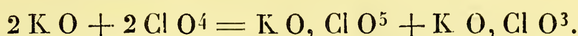
Corps très-détonant.

Historique. — Ce corps a été découvert par Davy en 1814.

Propriétés physiques. — C'est un gaz jaune foncé, ayant l'odeur du chlore un peu modifiée. Sa densité est 2,32. Il se liquéfie quand on le fait arriver dans un vase entouré de glace, et il constitue alors un liquide rouge foncé, qui bout à × 20°, et qui se solidifie en cristaux dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'eau à 4° en dissout 20 fois son volume.

374. **Propriétés chimiques.** — Il détone sous les influences les plus faibles, soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide : la lumière solaire arrivant brusquement, un choc, une température de 50 à 60° suffisent. Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique, etc., le détruisent immédiatement. Si l'on met dans un verre à pied du chlorate de potasse, de l'eau et un fragment de phosphore, qu'on y fasse couler ensuite par un tube effilé de l'acide sulfurique concentré, il se forme de l'acide hypochlorique dans le fond du verre. Cet acide réagit sur le phosphore, qui prend feu et brûle sous l'eau.

Ce corps attaque les métaux. Il décolore le tournesol et les autres matières organiques colorées. Il se comporte avec les bases comme l'acide hypoazotique; il ne s'y unit pas et se change en chlorite et en chlorate :

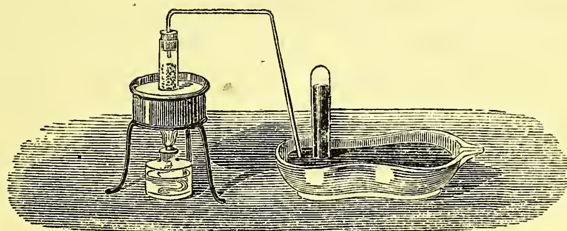


$$2\,KO + 2\,Cl\,O^4 = KO, Cl\,O^5 + KO, Cl\,O^3.$$

375. **Composition.** — On devrait l'appeler hypochloride. Son analyse calquée, aux résultats près, sur celle de l'acide hypochloreux (366), conduit à la formule $Cl\,O^4$ où à un multiple.

La formule $Cl\,O^4$ représente 4 volumes formés, comme l'acide hypoazotique, avec une condensation d'un tiers par 4 volumes d'oxygène et 2 volumes de chlore.

376. **Préparation.** — Elle est difficile (*fig.* 169). On



(Fig. 169.)

chauffe dans un petit tube une partie de chlorate de potasse et 5 parties d'acide sulfurique, et on recueille le gaz sur le mercure. On ne doit agir que sur 5 à 10 grammes de chlorate. On chauffe le tube au bain-marie, et il faut avoir soin que la partie où est le mélange soit seule dans l'eau, et refroidir le dessus de ce tube avec un papier imbibé d'eau froide, car s'il était chauffé le gaz hypochlorique détonerait et ferait éclater l'appareil. Ce gaz ne peut pas être conservé sur le mercure, ce métal le décomposant assez rapidement.

Quand on n'a besoin que d'une dissolution de ce corps, on remplace l'acide sulfurique par l'acide oxalique. L'opération se fait sans danger, mais le gaz est souillé d'acide carbonique.

ACIDE CHLORIQUE.

$$Cl\,O^5 = 75{,}50$$

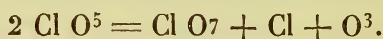
Cl =	47,00....	35,50....	2^v
O^5 =	53,00....	40,00....	5^v
$Cl\,O^5$ =	100,00....	75,50	

Acide très-oxydant.

Historique. — Il a été découvert par Gay-Lussac.

Propriétés physiques. — Cet acide, aussi concentré que possible, est huileux, coloré en jaune, soluble dans l'eau en toutes proportions.

377. **Propriétés chimiques.** — La chaleur le décompose en acide perchlorique, en chlore et en oxygène :

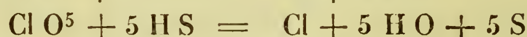


$$2\,Cl\,O^5 = Cl\,O^7 + Cl + O^3.$$

Son pouvoir oxydant énergique est le trait saillant de son histoire ; il détruit les acides sulfureux, sulfhydrique, chlorhydrique :



$$Cl\,O^5 + 5\,S\,O^2 = Cl + 5\,S\,O^3$$



$$Cl\,O^5 + 5\,H\,S = Cl + 5\,H\,O + 5\,S$$



$$Cl\,O^4 + 5\,H\,Cl = 6\,Cl + 5\,H\,O.$$

Lorsqu'il est concentré, il brûle les matières organiques à la température ordinaire : si l'on verse quelques gouttes d'acide au maximum de concentration sur du papier, ce corps est immédiatement percé à jour. Quand on en fait tomber une ou deux gouttes dans un verre, contenant quelques centimètres cubes d'alcool, celui-ci prend feu.

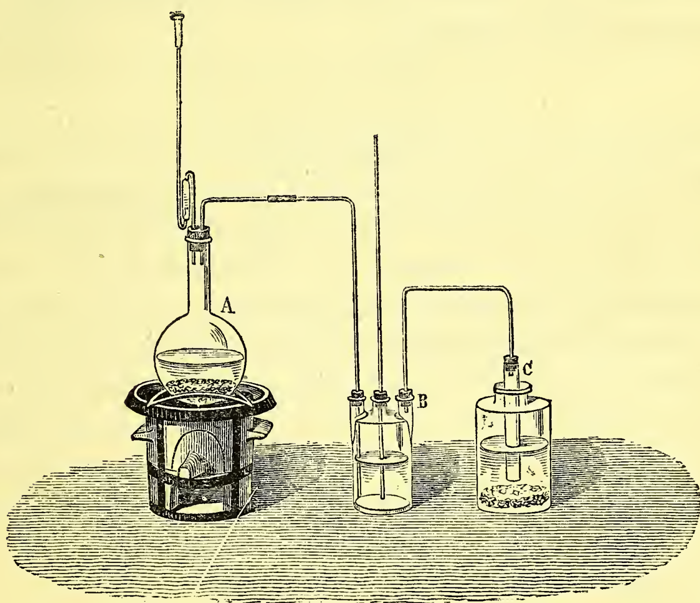
L'acide chlorique neutralisé par les bases possède aussi des propriétés comburantes énergiques. Les chlorates déflagrent sur des charbons ardents ; le soufre, le phosphore, le sulfure d'antimoine, les métaux, mêlés à ces sels, puis frottés ou frappés sur une enclume avec un marteau, détonent avec violence.

Les corps très-oxydants, le permanganate de potasse, l'acide nitrique fumant produisent une réaction inverse et le changent en acide perchlorique.

Il rougit la teinture de tournesol, mais ce phénomène ne dure qu'un instant; bientôt après il agit comme oxydant et la décolore.

Il ne forme qu'une seule série de sels, dans lesquels il y a cinq fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base (52).

Le chlorate de potasse est à peu près le seul employé. On l'obtient en dirigeant un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse (*fig.* 170). La réaction s'exprime par l'égalité :



(Fig. 170.)



$$6\,Cl + 6\,KO = KO, ClO^5 + 5\,KCl.$$

Le chlorate se dépose en belles paillettes nacrées pendant l'opération, le chlorure de potassium reste dissous dans la liqueur.

Le chlore produit dans le ballon se débarrasse de l'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner dans l'eau du flacon B, et se rend ensuite par un tube *large* C dans la solution de potasse.

Si ce tube avait le calibre ordinaire des tubes à gaz, il s'engorgerait bientôt par suite du dépôt du chlorate.

On fabrique ce sel en grand par la double décomposition du chlorate de chaux et du chlorure de potassium.

Le chlore contenu dans les chlorates n'est pas précipitable par les réactifs ordinaires, par le nitrate d'argent notamment. La liqueur reste parfaitement limpide parce que le chlorate d'argent est soluble dans l'eau.

378. **Analyse de l'acide chlorique.** — La composition de l'acide chlorique se déduit de l'analyse du chlorate de potasse.

1° On calcine un poids déterminé P de ce sel dans une cornue de verre peu fusible, et on pèse le chlorure de potassium p, résidu de cette opération :



$$KO, ClO^5 = KCl + O^6.$$

2° On dissout le chlorure de potassium dans l'eau chaude, on met la liqueur obtenue dans un verre à expérience, on y verse un excès de nitrate d'argent, qui précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent, on acidule le liquide, on lave trois ou quatre fois ce chlorure par décantation, on le réunit dans une petite capsule de porcelaine tarée, on le dessèche, et on le calcine jusqu'à ce qu'il entre en fusion, puis on le pèse.

3° La composition de ce chlorure étant connue (358), on déduit de son poids la quantité de chlore r qui était dans le poids de chlorate soumis à l'analyse; $p - r$ est le poids de potassium qui était dans le poids P de ce sel.

379. **Équivalent de l'acide chlorique.**

1° Il est égal à 75,5.

Supposons, pour plus de simplicité, qu'on fasse l'analyse en opérant sur :

122,5 de chlorate de potasse, son équivalent :

$$\begin{aligned} K &= 39{,}0 \\ O &= 8{,}0 \\ Cl &= 35{,}5 \\ O^5 &= 40{,}0 \\ \hline KO, ClO^5 &= 122{,}5 \end{aligned}$$

on obtiendra :

74,5 de chlorure de potassium et
143,5 de chlorure d'argent.
Or, 143,5 de chlorure d'argent contiennent
35,5 de chlore (358).
Donc, 74,5 de chlorure de potassium renfermant
74,5 — 35,5 de chlore ou 39 de potassium.

On sait d'ailleurs que :

	39 de potassium
s'unissent à	8 d'oxygène
pour former	47 de potasse.

Par conséquent :
il y a dans 122,5 de chlorate de potasse,

	47,0 de potasse
	35,5 de chlore
et par différence	40,0 d'oxygène dans l'acide
	122,5

et l'équivalent de l'acide chlorique est 75,5, parce que c'est la quantité de cet acide qui s'unit à 47 de potasse.

2° *Formule de l'acide chlorique.*

Elle est ClO^5, car :

	35,5 de chlore =	Cl
et	40,0 d'oxygène =	O^5
	75,5	ClO^5

380. **Préparation.** — On dissout du chlorate de potasse dans l'eau bouillante, et l'on verse de l'acide hydrofluosilicique dans la solution concentrée. Il y a décomposition du chlorate, parce que l'hydrofluosilicate de potasse est moins soluble que lui (99).

On est obligé d'ajouter un excès d'acide hydrofluosilicique parce que, l'hydrofluosilicate de potasse se précipitant sous forme de flocons transparents, il est difficile de saisir le moment précis où l'on a mis la quantité d'acide nécessaire.

On filtre et l'on verse dans la liqueur de la baryte, qui forme du chlorate de baryte soluble et de l'hydrofluosilicate de baryte insoluble, qu'on sépare du premier sel par un filtre.

On fait tomber de l'acide sulfurique goutte à goutte dans le chlorate tant qu'il se forme un précipité de sulfate de baryte, et l'on obtient, après filtration, une dissolution très-étendue d'acide chlorique qu'on évapore à un feu doux. On arrête l'action de la chaleur quand la liqueur jaunit, ce qui indique un commencement de décomposition, et l'on continue l'évaporation dans le vide. On obtient alors un liquide qui est constitué par de l'acide chlorique plus ou moins hydraté, coloré en jaune par des composés du chlore moins oxygénés.

ACIDE PERCHLORIQUE.

$$Cl\,O^7 = 91{,}5$$

$Cl =$	38,77....	35,5....	2v
$O^7 =$	61,23....	56,0....	7v
$Cl\,O^7 =$	100,00....	91,5	

Historique. — Ce corps a été découvert par le comte Frédéric Stadion et étudié par Sérullas et par Gay-Lussac.

381. **Propriétés.** — L'acide perchlorique monohydraté est un corps solide, incolore et cristallisé, dont la densité est 1,782 à 15°. Il est extrêmement avide d'eau, et il s'y combine avec un dégagement de chaleur considérable. Abandonné à lui-même, il se détruit à la longue avec explosion, même dans l'obscurité; il est décomposé violemment par le charbon, par le bois, par le papier, etc. (*M. Roscoë*).

Il existe un deuxième hydrate $Cl\,O^7, 3\,HO$, qui se présente en beaux cristaux déliquescents, fondant vers 50°. Ce composé est plus stable que le précédent, car il ne se détruit pas spontanément. Il s'échauffe cependant au contact de l'eau; il attaque les matières organiques avec une énergie très-grande, car il peut enflammer le bois et le papier.

Lorsqu'on évapore une solution étendue d'acide perchlorique on obtient une liqueur oléagineuse dont la densité est 1, 65. Si l'on continue à chauffer, la majeure partie se décompose en chlore, en oxygène, et en eau; une faible portion seulement distille et le produit de la distillation a une composition voisine de $Cl\,O^7\,5\,HO$. La dissolution moyennement étendue de cet acide est très-stable. Elle rougit le tournesol sans le décolorer, elle dégage de l'hydrogène au contact du zinc. Elle n'est pas attaquée par la lumière, par les corps oxydables comme l'acide sulfureux, ni par les matières organiques.

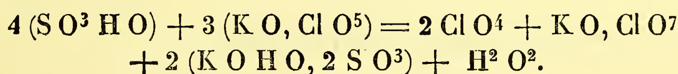
382. **Composition.** — On la détermine exactement comme celle du chlorate de potasse (378). On trouve que la quantité d'oxygène de l'acide est sept fois plus grande que celle de la base, c'est-à-dire qu'elle est égale à 56 et que ces 56 sont unis à 35,5 de chlore. Comme l'acide perchlorique est monobasique on en conclut que sa formule est $Cl\,O^7$, et que son équivalent est 91,5.

383. **Préparation.** — Nous avons constaté la production de cet acide : 1° dans la décomposition incomplète du chlorate de potasse par la chaleur (*préparation de l'oxygène*), 2° dans la destruction de l'acide chlorique par la chaleur (377).

3° Il se produit quand on électrolyse une solution aqueuse de chlore. Le chlore et l'oxygène se rencontrent à l'état naissant au pôle positif et s'unissent pour donner naissance à ce composé (*M. Riche*).

4° On l'obtient encore en versant de l'acide sulfurique sur du chlorate de potasse : le mélange brunit et dégage un gaz jaune verdâtre qui est l'acide hypochlorique.

La réaction est la suivante :



$$4\,(S\,O^3\,H\,O) + 3\,(K\,O, Cl\,O^5) = 2\,Cl\,O^4 + K\,O, Cl\,O^7 + 2\,(K\,O\,H\,O, 2\,S\,O^3) + H^2\,O^2.$$

Il faut faire l'opération dans un vase largement ouvert, comme une capsule en porcelaine, et chauffer légèrement au bain-marie, car l'acide hypochlorique est éminemment explosible. Les deux sels de potasse restent dans la capsule; on profite,

pour séparer ces sels, de la solubilité très-faible du perchlorate de potasse.

Le perchlorate de potasse pur ne se colore nullement par l'acide sulfurique.

On peut traiter directement le perchlorate par l'acide sulfurique, et si l'on fait réagir, par exemple, une partie de perchlorate et quatre parties d'acide sulfurique concentré, on obtient de l'acide perchlorique monohydraté, c'est-à-dire aussi concentré que possible. Cette préparation n'est pas sans danger, car l'acide perchlorique à cet état n'est pas stable comme l'acide étendu, et il peut détoner si la température est trop élevée. D'autre part une grande partie de cet acide se détruit à la distillation; enfin il est à peu près impossible de l'obtenir tout à fait débarrassé d'acide sulfurique.

Il est rare qu'on ait besoin d'acide perchlorique monohydraté. Le plus souvent, on traite le perchlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, on sépare l'hydrofluosilicate insoluble en filtrant la solution d'acide perchlorique et on la distille (*fig.* 172).

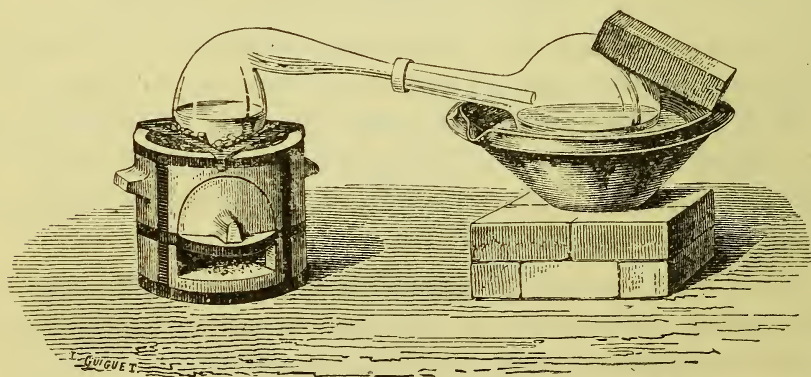


Fig. 172.)

RÉCAPITULATION.

384. L'équivalent de l'oxygène en poids étant 8 (115), il était logique de représenter l'équivalent du chlore par 35,5, parce que c'est ce poids de chlore qui s'unit à 8 d'oxygène dans l'acide hypochloreux (1er degré d'oxydation du chlore).

L'équivalent du chlore étant fixé d'après cette considération et d'autres énoncées (358), il était naturel de rapporter à ce poids 35,5 de chlore la composition des cinq composés oxygénés de ce corps.

En agissant ainsi, l'on a :

1° Acide hypochloreux	Chlore......	35,5	
	Oxygène	8,0	
		43,5	
2° Acide chloreux	Chlore......	35,5	
	Oxygène....	24,0	= 3 × 8
		59,5	
3° Acide hypochlorique....	Chlore......	35,5	
	Oxygène	32,0	= 4 × 8
		67,5	
4° Acide chlorique........	Chlore......	35,5	
	Oxygène....	40,0	= 5 × 8
		75,5	
5° Acide perchlorique......	Chlore......	35,5	
	Oxygène	56,0	= 7 × 8
		91,5	

Donc, en rapportant à 35,5 de chlore la composition des cinq composés oxygénés du chlore, on est conduit à donner à ces corps les formules les plus simples possibles, car les quantités d'oxygène unies au même poids de chlore sont entre elles comme les nombres 1 : 3 : 4 : 5 : 7.

Ces formules les plus simples sont aussi les formules rationnelles pour quatre de ces composés.

En effet, ces composés étant acides et monobasiques, leur équivalent nous est imposé par la règle (55).

43,5 d'acide hypochloreux	saturent :	47 K O	= 39 K	+ 8 O
59,5 » chloreux		31 Na O	= 23 Na	+ 8 O
75,5 » chlorique		etc.	etc.	etc.
91,5 » perchlorique				

Par conséquent, ces poids, et par suite les formules données plus haut, représentent les équivalents vrais et les formules de ces acides.

Comme l'acide hypochlorique ne s'unit pas aux bases, il n'y a pas de raison pour attribuer à ce corps la formule $Cl\,O^4$ plutôt que les formules multiples $Cl^2\,O^8$, $Cl^3\,O^{12}$, etc.; si l'on adopte la première, c'est pour le faire rentrer dans la série simple formée par les quatre autres.

COMBINAISON HYDROGÉNÉE DU CHLORE.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

SYNONYMES : Acide marin. Acide muriatique. Esprit de sel.

$$H\,Cl = 36,5$$

H =	2,74....	1,0....	2^v
Cl =	97,26....	35,5....	2^v
H Cl =	100,00....	36,5....	4^v

Gaz incolore, fumant, très-soluble, liquéfiable, acide très énergique.

385. **Historique.** — La découverte de ce corps remonte aux premiers temps de l'alchimie. Basile Valentin le décrit sous le nom d'*Esprit de sel*, et indique la manière de l'obtenir, en calcinant un mélange de vitriol vert, et de sel ordinaire. Glauber le prépara plus tard en traitant le sel par l'acide sulfurique. On le connut seulement en solution dans l'eau jusqu'en 1772, où Priestley l'isola à l'état gazeux.

Ses propriétés acides avaient fait admettre que c'est un corps oxygéné. Les travaux de Gay-Lussac et Thenard et de Davy apprirent qu'il renferme de l'hydrogène même lorsqu'il est tout à fait anhydre. Gay-Lussac et Thenard émirent l'hypothèse que ce corps pourrait être considéré tout aussi bien comme un hydracide que comme un oxacide, mais Davy énonça d'une façon positive que c'était un hydracide. Ce fut cette découverte qui l'amena à la théorie que nous avons fait connaître sur la constitution des acides (319), théorie qui peut se résumer en ces mots : *Tout acide est né-*

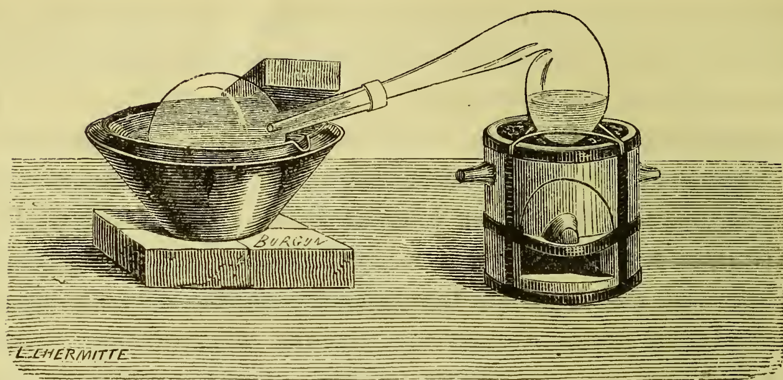
cessairement hydrogéné; quand il réagit sur une base pour donner un sel, il échange simplement son hydrogène contre le métal renfermé dans cet oxyde.

Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, doué d'une odeur piquante et d'une saveur acide très-prononcées. Il rougit le tournesol à la manière des acides les plus forts. Il est très-corrosif en raison de cette grande acidité, et il désorganise les tissus animaux; il provoque la toux lorsqu'il pénètre dans les organes respiratoires. Sa densité est 1,247, ce qui donne 1gr,612 pour le poids du litre.

386. **Action de l'eau.** — Il est extrêmement avide d'eau. Quand on l'introduit dans une éprouvette contenant de l'air sec, la transparence n'en est nullement altérée; tandis que si l'air est humide, il se produit d'abondantes fumées, qui sont dues à ce que cet acide s'empare de l'humidité pour former un hydrate, dont la tension de vapeur est trop faible pour qu'il puisse rester à l'état latent dans l'air, et qui se précipite alors sous forme de brouillard.

L'eau en dissout 480 fois son volume à 0°. Son affinité pour l'eau est telle que si l'on met en contact avec de l'eau une cloche remplie de gaz chlorhydrique parfaitement pur, cette cloche est brisée. Il faut toujours avoir soin d'entourer d'un linge le fond de la cloche. Si le gaz n'est pas pur, la dissolution est beaucoup plus lente; cependant on casse encore la cloche quand l'acide chlorhydrique renferme une ou deux bulles d'air. Cette dernière expérience ne réussirait pas avec le gaz ammoniac, quoique sa solubilité soit deux fois plus forte que celle du gaz chlorhydrique. Il faut attribuer cette différence à la cause suivante :

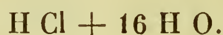
L'acide chlorhydrique forme avec l'eau des combinaisons. En effet, si l'on soumet à la distillation une solution concentrée d'acide chlorhydrique (*fig.* 173), il s'échappe d'abord une quantité considérable de gaz chlorhydrique, mais plus tard il distille un liquide de composition constante, car un thermomètre placé dans la cornue indique une température de 110°, et cette température se maintient fixe jusqu'à la fin de la distillation.



(Fig. 173.)

Si l'on distille, au contraire, une solution étendue de gaz chlorhydrique, il passe d'abord de l'eau presque pure. Puis la température s'élève peu à peu de 100° à 110°, et elle reste encore stationnaire à ce point jusqu'à la fin de la distillation.

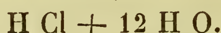
L'acide bouillant à 110° a très-sensiblement la composition de l'hydrate,



$$\mathrm{H\,Cl} + 16\,\mathrm{H\,O}.$$

Néanmoins, — et nous avons déjà fait la même remarque pour l'acide azotique — ce corps ne doit pas être considéré comme un hydrate défini, parce qu'il ne se forme que lorsqu'on opère la distillation sous la pression de 76^{mc}, et à d'autres pressions on obtiendrait d'autres mélanges d'eau et d'acide correspondant à des formules différentes.

Le seul hydrate bien défini est



$$\mathrm{H\,Cl} + 12\,\mathrm{H\,O}.$$

qu'on obtient, soit en dirigeant de l'air sec dans une solution saturée d'acide chlorhydrique tenue à 0° tant qu'il se dégage du gaz, soit en abandonnant dans un espace contenant des matières avides d'eau une solution d'acide chlorhydrique étendue. Sa densité est 1,12.

On admet souvent aussi l'existence de l'hydrate,



$$\mathrm{H\,Cl} + 6\,\mathrm{H\,O}$$

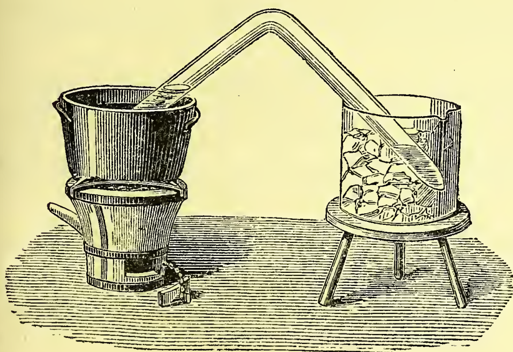
parce que la solution saturée de gaz à 0° contient l'acide et

l'eau dans ce rapport, mais ce n'est pas une raison suffisante. Sa densité est 1,21.

Si, laissant le détail, on examine le fait dans sa généralité, on est en droit de conclure que l'acide chlohrydrique et l'eau forment une ou plusieurs combinaisons parce que l'expérience démontre que la solubilité de ce gaz dans l'eau ne croît pas proportionnellement à la pression.

Dans les arts et même dans les laboratoires on fait rarement usage du gaz chlorhydrique. Sa solution est, au contraire, un des réactifs les plus employés.

387. **Liquéfaction.** — Ce gaz a été liquéfié par Faraday, soit par une pression extrêmement considérable (*fig.* 174), soit par une température de — 80°. Il ne se solidifie pas dans le protoxyde d'azote à — 110°.



(Fig. 174.)

388. **Action de la chaleur de l'électricité.** — Une série longtemps prolongée d'étincelles électriques décompose une légère fraction du gaz chlorhydrique sec sur lequel on opère, et le bain de mercure dans lequel l'acide chlorbydrique est recueilli se ternit légèrement par la formation d'un peu de chlorure de ce métal.

M. H. Deville a montré par l'emploi du tube *chaud* et *froid* décrit (299 bis) que l'acide chlorhydrique chauffé au rouge blanc donne une petite quantité de chlore et d'hydrogène.

Ce corps éteint les corps en combustion. Il est sans action sur les métalloïdes sauf l'oxygène (362) et le silicium (533).

389. **Action des métaux.** — Il se comporte avec les métaux comme l'eau, et l'on peut dire d'une façon générale qu'il est détruit par les métaux qui décomposent l'eau. L'action a lieu à une température peu élevée pour les métaux alcalins. L'acide chlorhydrique dissous attaque également un grand nombre de métaux :



$$H\,Cl + M = M\,Cl + H.$$

390. **Action des oxydes.** — *a. Protoxydes.* Avec les protoxydes, il fournit de l'eau et le chlorure correspondant,



$$H\,Cl + M\,O = M\,Cl + H\,O.$$

Non-seulement les chlorures se forment, comme les sels ordinaires, par l'action d'un acide sur une base, mais encore ils se détruisent comme eux en présence de l'eau sous l'influence du courant électrique, pour donner un acide et une base,

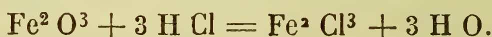


$$M\,Cl + H\,O = M\,O + H\,Cl.$$

De là le nom de *sels haloïdes* que leur a donné Berzélius (de ἅλς, sel).

b. Autres oxydes. — Si, au lieu de faire agir l'acide chlorhydrique sur un protoxyde, on le traite par un oxyde renfermant une plus forte proportion d'oxygène, trois cas peuvent se présenter :

1° Quand il existe un chlorure correspondant à cet oxyde, il prend naissance. Exemple : le sesquioxyde de fer,



$$Fe^2\,O^3 + 3\,H\,Cl = Fe^2\,Cl^3 + 3\,H\,O.$$

2° Lorsqu'il n'existe pas de chlorure correspondant ou lorsque ce chlorure est extrêmement instable, il se forme en général du protochlorure, et l'excès de chlore se dégage. C'est cette réaction qui sert de base à la préparation du chlore (360) :



$$Mn\,O^2 + 2\,H\,Cl = Mn\,Cl + Cl + 2\,H\,O.$$

Il paraît se former d'abord du bichlorure de manganèse qui se détruit ensuite par la chaleur.

On a d'abord :



$$Mn\,O^2 + 2\,H\,Cl = Mn\,Cl^2 + 2\,H\,O;$$

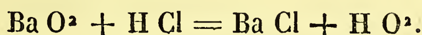
puis :



$$Mn\,Cl^2 = Mn\,Cl + Cl.$$

On n'a pas isolé encore ce bichlorure de manganèse, mais on a remarqué, dans la préparation du chlore, que l'acide chlorhydrique prend d'abord une teinte brune très-foncée avant de dégager le chlore, et que cette teinte disparaît au fur et à mesure que le chlore se produit.

3° Dans quelques cas on obtient du bioxyde d'hydrogène (*préparation de l'eau oxygénée*) :



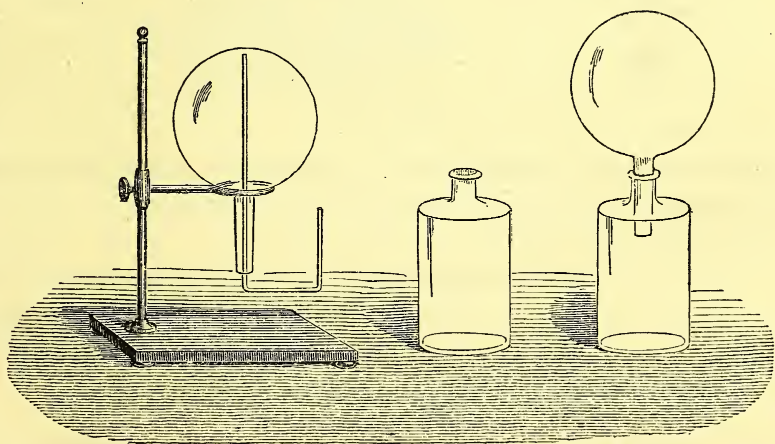
$$Ba\,O^2 + H\,Cl = Ba\,Cl + H\,O^2.$$

391. **Réactifs.** — On reconnaîtra l'acide chlorhydrique à son acidité et à son action sur le nitrate d'argent, avec lequel il donne (comme le chlore et les autres chlorures), un précipité blanc caillebotté, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

392. **Composition.** — On arrive à la composition de ce corps par la synthèse et par l'analyse.

1° *Synthèse.* — On choisit (*fig.* 175) un ballon et un flacon d'égale capacité, et l'on use à l'émeri le col du ballon dans celui du flacon, de façon que la fermeture soit hermétique.

On remplit ensuite le ballon d'hydrogène sec et le flacon de chlore sec; on réunit les deux vases et on abandonne



(Fig. 175.)

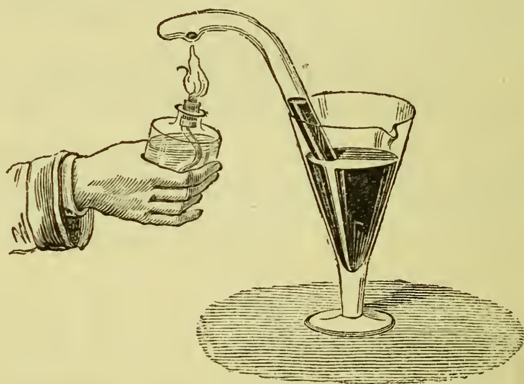
l'appareil à la lumière diffuse, après l'avoir retourné deux ou trois fois pour opérer le mélange.

Quand la couleur verte a disparu, on expose l'appareil pendant quelques minutes aux rayons solaires directs pour achever la combinaison, et on sépare les deux vases sous le mercure.

Il ne se dégage aucun gaz et le mercure ne monte pas dans les vases : par suite, le volume n'a subi aucune variation pendant l'expérience. Il ne reste ni chlore ni hydrogène, car le mercure n'est nullement altéré par le gaz produit, et ce gaz est entièrement soluble dans l'eau.

En conséquence, l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation.

2° *Analyse.* Elle est très-facile à répéter. On introduit dans une cloche courbe sur le mercure un volume connu de gaz chlorhydrique et un fragment de sodium (*fig.* 176). On



(Fig. 176.)

chauffe ce métal : il absorbe l'oxygène et laisse un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume primitif.

Si l'on retranche de la densité de l'acide chlorhydrique	1,2470
la demi-densité de l'hydrogène	0,0346
il reste le nombre	1,2124

qui est sensiblement égal à la demi-densité du chlore.

Les résultats de l'analyse confirment donc exactement ceux qu'avait fournis la synthèse : un demi-volume de chlore s'unit à un demi-volume d'hydrogène pour former un volume d'acide chlorhydrique.

393. **Équivalent.** — Si l'on rapporte cette composition à 2 volumes de chlore, qui représentent l'équivalent de ce corps, on voit que 2 volumes de chlore s'unissent à 2 volumes d'hydrogène, ou à 1 équivalent, pour former 4 volumes d'acide chlorhydrique.

1° La formule la plus simple est donc H Cl.

2° Cette formule correspond à 4 volumes, puisque la combinaison a lieu sans condensation.

3° La formule H Cl conduit à l'équivalent 36,5, car

$$\begin{array}{rl} & H = 1,0 \\ \text{et} & Cl = \underline{35,5} \\ & 36,5 \end{array}$$

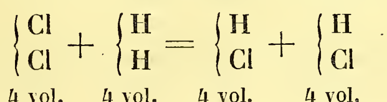
4° Ce nombre doit être considéré comme l'équivalent de cet acide, parce que, si l'on traite l'acide chlorhydrique par la potasse, il faut 36,5 de cet acide pour décomposer 47 de potasse, c'est-à-dire la quantité de potasse contenant 8 d'oxygène, et pour former un sel haloïde correspondant au sulfate de potasse et aux autres sels neutres de potasse,



$$H\,Cl + K\,O = K\,Cl + H\,O.$$

Acide chlorhydrique considéré comme un type. — Gerhardt a envisagé l'acide chlorhydrique comme un type autour duquel se placent les chlorures, les bromures et les iodures minéraux et organiques. Ce savant avait considéré aussi l'hydrogène comme un type spécial auprès duquel se grouperaient les hydrures, les métaux, etc. M. Wurtz a proposé de réunir en un seul groupe l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, et tous leurs dérivés, et par conséquent de ne faire qu'un seul type de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène.

La plupart des chimistes ont adopté cette manière de voir. En effet, nous avons établi que les réactions chimiques ont lieu par substitution; or, si l'on admet cette manière de voir, la réaction du chlore sur l'hydrogène s'exprime ainsi :



$$\underset{4\text{ vol.}}{\left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{4\text{ vol.}}{\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right.} = \underset{4\text{ vol.}}{\left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{4\text{ vol.}}{\left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right.}$$

et par conséquent le chlore, l'hydrogène et l'acide chlorhydrique sont des corps analogues, à la condition de doubler les équivalents de l'hydrogène et du chlore.

Il serait d'ailleurs fort rationnel de doubler ces formules, car alors elles correspondent à 4 volumes comme celles du type eau ($H^2 O^2$), du type ammoniaque ($Az H^3$) et du type acide chlorhydrique ($H Cl$).

394. **Préparation.** — On pourrait obtenir cet acide par l'union directe du chlore et de l'hydrogène, car nous avons fait remarquer (348) qu'un rayon de soleil combine ces deux corps d'une façon soudaine, que la lumière diffuse opère leur combinaison d'une façon plus lente, mais tout aussi certaine, et enfin que cette union a lieu sous l'influence de la chaleur et de l'étincelle électrique. Cependant on n'use jamais de ces moyens, qui ne donneraient que de petites quantités d'acide hydrique et qui le fourniraient à un prix élevé.

Principes. — On a toujours recours au procédé général sur lequel nous avons insisté lors de la préparation de l'acide sulfhydrique (339) : on attaque un chlorure par un acide.

Le choix de l'acide et du chlorure est de la plus haute importance. L'acide ne doit pas être volatil, car il se dégagerait avec l'acide chlorhydrique ; il ne doit pas être oxydant, car il réagirait sur l'acide chlorhydrique et brûlerait son hydrogène. L'acide sulfurique réalise parfaitement ces conditions.

Le chlorure doit être choisi de telle façon qu'il se change en un oxyde basique. Ce chlorure sera donc un protochlorure MCl. Ce protochlorure ne sera pas quelconque; ainsi le chlorure de mercure, $Hg Cl$, qui donnerait naissance à une base faible, HgO ne fournirait pas d'acide chlorhydrique, tandis qu'au contraire le chlorure de sodium, $Na Cl$, réussira parfaitement, en raison de l'énergie basique de la soude $Na O$. C'est d'ailleurs de tous les chlorures celui qui possède la moins grande valeur.

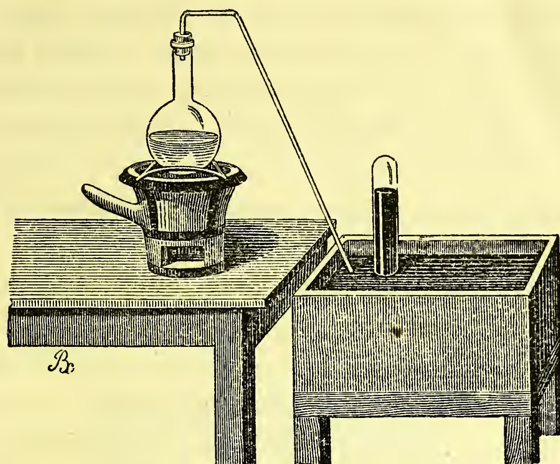
La réaction qui se passe est la suivante :



$$Na\ Cl + SO^3\ H\ O = Na\ O, S\ O^3 + H\ Cl.$$

Préparation du gaz. — Lorsqu'on se propose de recueillir le gaz chlorhydrique, on emploie un ballon de 100 centi-

mètres cubes environ, muni d'un tube abducteur qui se rend sur la cuve à mercure (*fig.* 177).



(Fig. 177.)

On introduit dans ce ballon 10 à 15 gr. de sel marin fondu, puis de l'acide sulfurique concentré, de façon à remplir le vase au tiers environ.

Si l'on employait du sel marin ordinaire, il se produirait une mousse abondante, qui déborderait. On a peine à éviter cette mousse, même avec le sel fondu ; on a remarqué qu'elle est moins forte si l'on mouille le sel fondu avec un peu d'eau qu'on jette ensuite en inclinant le ballon avant d'introduire l'acide. D'autre part, on ne doit pas employer un ballon un peu grand, parce que le gaz n'est jamais entièrement débarrassé d'air.

L'action, trop vive au début, s'arrête bientôt. Il faut l'activer par la chaleur, mais toujours avec modération, car la mousse se reforme sans cesse.

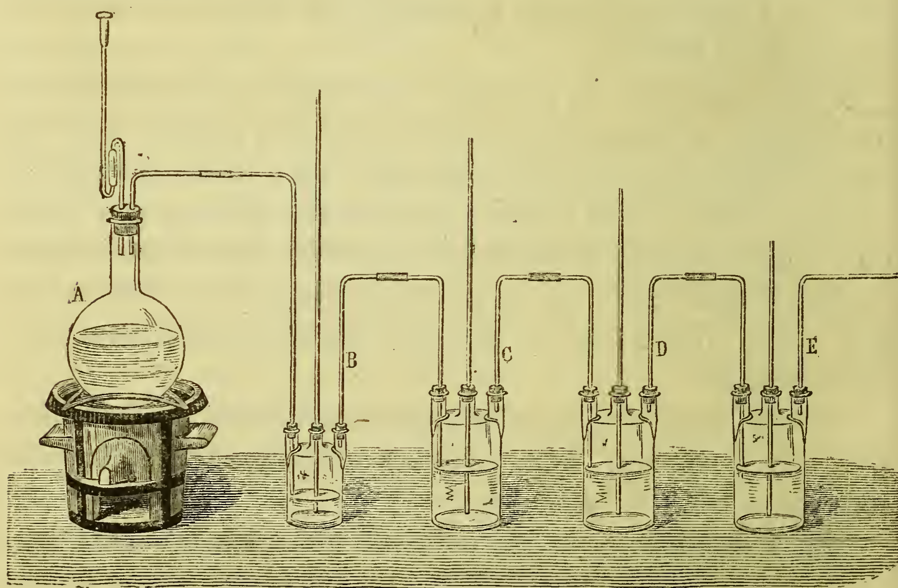
395. **Préparation de la solution dans les laboratoires.** — On se sert de l'appareil de Woulf. On place dans le ballon du sel cristallisé ordinaire, ou mieux du sel qui a été chauffé dans une marmite de fonte jusqu'à ce qu'il cesse de décrépiter, puis on ajoute de l'acide sulfurique. Il se produit une mousse tellement abondante quand on emploie le sel cris-

tallisé, qu'on ne peut mettre l'acide que par petites portions par le tube en S.

Quelquefois on remplace le sel par l'acide chlorhydrique du commerce, qui contient près de 500 fois son volume de gaz chlorhydrique. Il faut alors faire tomber peu à peu l'acide sulfurique, car celui-ci chasse l'acide chlorhydrique avec une très-grande énergie de sa combinaison avec l'eau. On y arrive en faisant usage d'un entonnoir à robinet.

Le premier flacon retient l'acide sulfurique entraîné par l'acide chlorhydrique. On place dans ce vase un peu d'eau ou d'acide du commerce, qui, étant déjà saturé, ne dissout plus de gaz chlorhydrique.

Les tubes par lesquels le gaz arrive dans l'eau distillée contenue dans les flacons suivants plongent à peine dans ce liquide, parce que la solution d'acide chlorhydrique, étant plus lourde que l'eau, se rend au fond, et que le gaz se trouve toujours, à son arrivée, en contact avec l'eau la moins saturée (*fig.* 178).



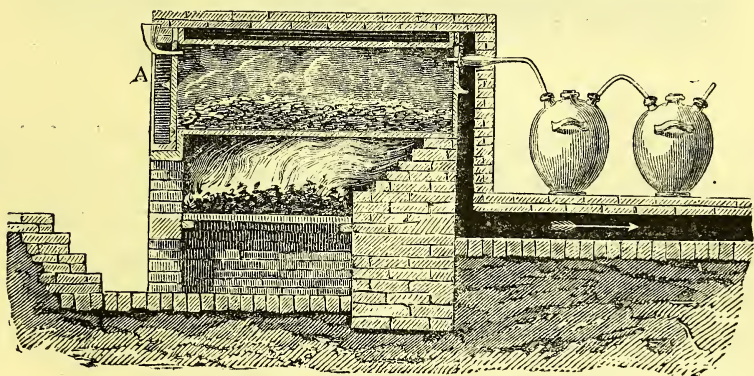
(Fig. 178.)

L'eau s'échauffe et augmente considérablement de volume. Aussi convient-il de refroidir les flacons en les plaçant dans

des vases pleins d'eau froide, et de ne pas les remplir au-delà du tiers de leur hauteur.

396. **Fabrication dans les arts.** — L'acide chlorhydrique est préparé dans l'industrie sur une échelle immense, non pas tant pour lui-même que pour le sulfate de soude, qui est produit en même temps dans l'attaque du sel par l'acide sulfurique, et qui sert à fabriquer la soude artificielle et les savons.

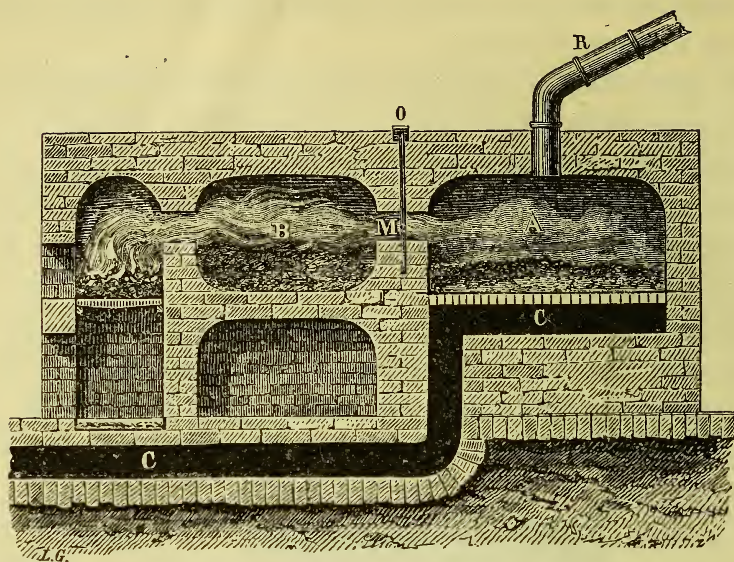
Autrefois on préparait cet acide dans des cylindres comme l'acide nitrique. On emploie de l'acide sulfurique concentré à 66°, parce qu'il attaque moins la fonte que l'acide plus étendu (*fig.* 179).



(Fig. 179.)

Le procédé des fours s'est substitué généralement au précédent, le travail y est continu. La réaction de l'acide sulfurique sur le sel s'opère (*fig.* 180) dans un moufle en fonte A (*cuvette*) chauffé par les produits de la combustion qui passent dans les carneaux placés au-dessous. L'acide chlorhydrique se dégage par le tuyau R et se condense dans des bonbonnes contenant de l'eau.

Le mélange d'acide et de sel devient d'abord très-liquide; au bout d'un certain temps il s'épaissit, et le dégagement de gaz diminue. A ce moment on fait passer la masse dans le vase B (*calcine*) et l'on ferme le registre O. Le mélange redevient liquide, et il se dégage une nouvelle quantité d'acide hlorhydrique, qui se rend dans des cuves, puis dans des



(Fig. 180.)

tours de 15 à 20 mètres de hauteur, formées de briques revêtues intérieurement de grès, et pleines de matières poreuses inaltérables, telles que le coke, sur lesquelles de l'eau tombe en filet pour se recueillir ensuite dans les cuves par lesquelles entre le gaz.

Quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on fait tomber le sulfate de soude dans la cave D.

Pendant que ce travail s'opère on commence une deuxième opération dans la cuvette A, de sorte que la fabrication est continue.

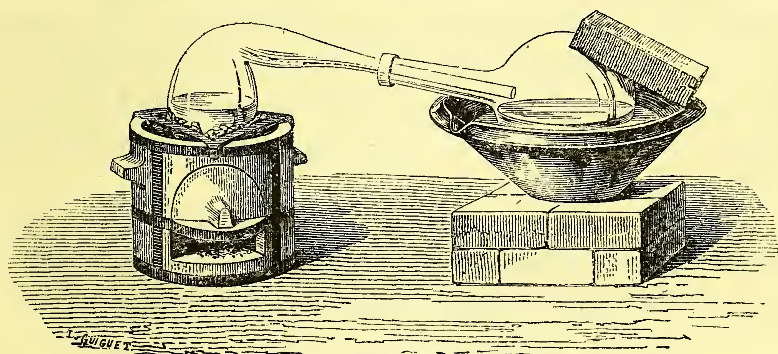
Le sel marin employé à cette fabrication ne paye pas de droits à l'État, comme le sel qui sert aux autres usages. Afin qu'on ne puisse pas le détourner et le faire servir à l'alimentation, on le dénature, avant de le vendre aux fabricants de sulfate de soude, en le mêlant à des matières goudronneuses.

397. **Purification.** — L'acide chlorhydrique du commerce contient d'ordinaire de l'acide sulfurique entraîné, de l'acide sulfureux provenant de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les matières organiques qui sont dans le sel et sur la fonte des vases, du sesquichlorure de fer, et du chlo-

rure d'arsenic quand l'acide sulfurique employé est arsénical.

Pour le purifier on change l'acide sulfureux en acide sulfurique au moyen d'une petite quantité de bioxyde de manganèse, qui fournit du chlore : ce chlore décompose l'eau dont l'oxygène oxyde l'acide sulfureux; il détruit également les matières organiques. On ajoute du chlorure de barium qui change l'acide sulfurique en sulfate de baryte insoluble et qui régénère un peu d'acide chlorhydrique.

L'arsenic s'enlève facilement au moyen de quelques grammes de protochlorure d'étain, d'étain métallique, ou d'hypophosphite de potasse : l'arsenic réduit se précipite. On décante le liquide et on le distille dans l'appareil réprésenté *fig.* 181.



(Fig. 181.)

Les sels provenant de l'eau ordinaire employée dans les arts sont retenus dans la cornue avec les autres impuretés.

398. **État naturel.** — L'acide chlorhydrique se dégage des volcans en éruption. Il existe, mêlé à l'acide sulfurique, dans le Rio Vinagre, qui a sa source dans les environs d'un volcan de la chaîne des Andes; ce torrent en contient plusieurs millièmes.

399. **Usages.** — Les usages de cet acide sont très-nombreux. Le plus important est la fabrication des chlorures décolorants et du chlore. On s'en sert également dans les arts pour la fabrication des chlorures d'étain et du sel ammoniac,

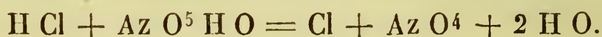
pour l'extraction de la gélatine des os et pour l'attaque des métaux, soit à l'état de pureté, soit à l'état de mélange avec l'acide azotique. Ce mélange, très-employé pour dissoudre l'or, constitue l'eau régale.

EAU RÉGALE.

400. Si l'on met une feuille d'or dans deux ballons et qu'on verse dans l'un de l'acide chlorhydrique et dans l'autre de l'acide nitrique, chaque liqueur reste incolore et l'or est inattaqué; mais si l'on réunit ces acides, le liquide se colore presque aussitôt, et l'or se dissout.

Cette propriété remarquable avait été reconnue par les alchimistes, qui appelèrent ce mélange, *l'eau régale* parce qu'il dissout l'or, nommé par eux *le roi des métaux*. Le platine, qui reste inaltéré par l'action de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique isolés, se dissout également dans l'eau régale. Ce métal se trouve dans la liqueur à l'état de chlorure $Pt\,Cl^2$, et l'or à l'état de chlorure $Au^2\,Cl^3$.

Quand l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont en présence, ils se décomposent mutuellement pour former du chlore et de l'acide hypoazotique, suivant l'égalité :



$$H\,Cl + Az\,O^5\,H\,O = Cl + Az\,O^4 + 2\,H\,O.$$

La présence du chlore naissant dans cette liqueur explique ses propriétés chlorurantes énergiques. Elle nous fait pressentir également que l'eau régale doit avoir un pouvoir oxydant considérable : en effet, elle change le soufre en acide sulfurique, l'arsenic en acide arsénique, etc. Nous avons prouvé d'ailleurs (233) que l'acide nitrique contenant de l'acide hypoazotique est un oxydant beaucoup plus énergique que l'acide azotique pur.

Outre le chlore et l'acide hypoazotique, qui sont les produits terminaux de cette décomposition, il s'en forme intermédiairement deux autres, qui n'interviennent pas dans les réactions de l'eau régale.

Le premier, $Az\,O^2\,Cl$, est une vapeur rouge qui bout à $-7°$.

Le second, $Az\,O^2\,Cl^2$, est une vapeur orangée liquéfiable à —5°. Nous avons dit quelques mots de ces composés et indiqué leur constitution (251).

On ne peut pas les séparer de l'acide chlorazotique, $Az\,O^4\,Cl$, qu'on obtient notamment en traitant les azotates d'argent et de plomb par l'oxychlorure de phosphore.

L'eau régale se fait toujours par le simple mélange des deux acides; seulement on fait varier le rapport, suivant le but qu'on se propose. L'eau régale la plus ordinaire est formée par le mélange d'une partie d'acide azotique et de trois parties d'acide chlorhydrique.

BROME. IODE.

L'étude détaillée du soufre et de ses combinaisons nous a pour ainsi dire dispensé de faire un long examen du sélénium, du tellure et de leurs composés, parce que ces corps sont les images fidèles des premiers. Il nous a suffi de décrire leurs propriétés physiques et les caractères de détail, car les traits généraux sont les mêmes.

Ce raisonnement s'applique beaucoup mieux encore, d'une part, au chlore, que nous venons d'examiner en détail, et d'une autre, au brome et à l'iode, qu'il nous reste à faire connaître.

Le chlore est un type auquel se rattachent d'une façon parfaite le brome et l'iode; aussi le mieux eût-il été d'étudier ensemble le chlore, le brome, l'iode et leurs composés, qui sont tous correspondants. Le rôle considérable du chlore nous a contraint à examiner avec soin ses diverses propriétés. Il n'en est plus de même pour le brome et l'iode, qui sont moins importants, et, dans le but d'éviter des répétitions, nous allons en faire une commune étude.

Les propriétés du brome tiennent le milieu entre celles de ces deux corps.

401. **Préparation du brome avec les eaux mères des salines.** — M. Balard retira, en 1826, le brome des eaux mères des salines de la Méditerranée. Ce corps était caché en proportions minimes parmi des quantités considérables de chlore. Comme toutes les propriétés chimiques qui auraient pu mettre sur la voie de son existence s'appliquent au chlore, il a fallu une très-grande sagacité et une extrême habileté pour déceler dans ce milieu l'existence de petites quantités d'un corps nouveau. M. Balard l'a isolé par la distillation de ces

eaux mères avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, et il l'a séparé par l'agitation du produit distillé avec de l'éther, qui dissout le brome seul. L'évaporation spontanée chassa l'éther et laissa le brome.

402. **Découverte de l'iode.** — L'iode a été découvert en 1811, par un salpétrier de Paris, nommé Courtois, qui en remit un échantillon à Gay-Lussac. Ce savant en fit une étude approfondie dans un mémoire qui est resté comme un modèle dans les annales de la science.

403. **Extraction de l'iode des soudes de varech.** — On retire aujourd'hui ces deux corps de certaines plantes marines qu'on nomme *varechs*. On les calcine dans des fosses : la cendre se nomme la soude de varech. On lave cette soude avec de l'eau pour en retirer par cristallisations successives à chaud et à froid les sulfates et les chlorures alcalins, et l'on obtient une dernière eau mère, dans laquelle se sont concentrés l'iode et le brome. C'est ce qu'on exprime d'ordinaire en disant : on retire l'iode et le brome des eaux mères des soudes de varech.

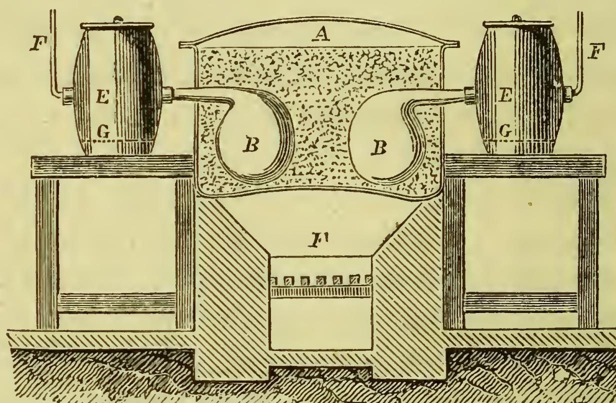
Nous ferons remarquer au sujet de cette origine un fait vraiment curieux : c'est la faculté d'élection remarquable dont jouissent les varechs. Il y a dans l'eau de la mer 2 à 3 pour 100 de chlorure de sodium, et il ne s'y trouve que des traces d'iode, de brome et de potassium; or ces végétaux absorbent ces trois composés si rares, et ne prennent relativement qu'une faible proportion de chlore et de sodium.

Ces eaux mères contiennent, outre le bromure et l'iodure, des chlorures, des carbonates, des sulfates et surtout des sulfures, des sulfites et des hyposulfites.

Si on les traitait par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, ces trois derniers composés dégageraient de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux, qui gêneraient la préparation. On se débarrasse de ceux-ci en faisant bouillir la liqueur avec un faible excès d'acide sulfurique. On laisse reposer la solution, on la décante et on fait passer dans la liqueur un courant de chlore. L'iode se précipite seul d'abord, mais si l'on employait un excès de chlore, le brome serait

précipité à son tour. Pour arriver à ne précipiter que l'iode, on fait un essai en petit, afin de déterminer la quantité de chlore nécessaire pour chasser l'iode, et on se guide sur cet essai. Il n'y a nullement à craindre que le chlore chasse du brome avant que l'iode soit totalement précipité, car le brome expulse lui-même l'iode des iodures, de telle sorte que si du brome était mis en liberté, il enlèverait immédiatement le métal à l'iode restant en dissolution et se redissoudrait.

L'iode brut obtenu par ce moyen est lavé et séché. Autrefois on le changeait en iodure alcalin, et on distillait cet iodure avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. On se contente aujourd'hui de le purifier par une sublimation effectuée dans des cornues en grès (*fig.* 182). Les cornues



(Fig. 182.)

en grès BB sont placées dans une caisse en fonte A remplie de sable ; les vapeurs d'iode se condensent dans des récipients EE, qui portent un double fond G dans lequel l'eau entraînée s'égoutte. Chaque cornue contient 20 kilogrammes d'iode.

Si l'on avait à retirer l'iode d'un iodure pur, on l'extrairait comme le chlore, par la réaction de l'iodure sur un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique :



$$MnO^2 + MI + 2(SO^3, HO) = MO, SO^3 + MnO, SO^3 + H^2O^2 + I.$$

Cette industrie est très-barbare. L'incinération des fucus dans

les fosses devrait être remplacée par une distillation dans des vases clos qui éviterait une perte considérable d'iode entraîné et qui permettrait de condenser diverses substances (*paraffine, huiles éclairantes, gaz combustible*).

404. **Extraction du brome.** — Le brome se retire à son tour des eaux mères d'où l'iode s'est déposé. On pourrait le mettre en liberté par un courant de chlore, mais, comme un excès de chlore se combinerait au brome, on préfère distiller ces eaux avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, en mettant dans les récipients de l'acide sulfurique, qui ne se mêle pas au brome, et qui, plus léger que lui, le recouvre et le préserve de l'évaporation. La réaction est calquée sur celle de la préparation du chlore et de l'iode :

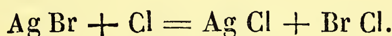


$$MnO^2 + KBr + 2(SO^3HO) = MnO,SO^3 + KO,SO^3 + 2HO + Br.$$

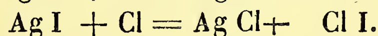
On retire aujourd'hui le brome des eaux mères des sels de Stassfurt (780) en les distillant avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique et en recueillant le brome dans des copeaux de fer qui le changent en bromure, de ce métal qu'on amène ensuite à l'état de bromure de potassium, ou de brome libre.

405. **Équivalents de ces corps.** — M. Dumas les a déterminés par une méthode d'une grande simplicité.

On fait passer un courant de chlore sec sur du bromure et de l'iodure d'argent pesés avec soin. L'action est rapide et s'opère à froid (*fig.* 183) :



$$AgBr + Cl = AgCl + BrCl.$$

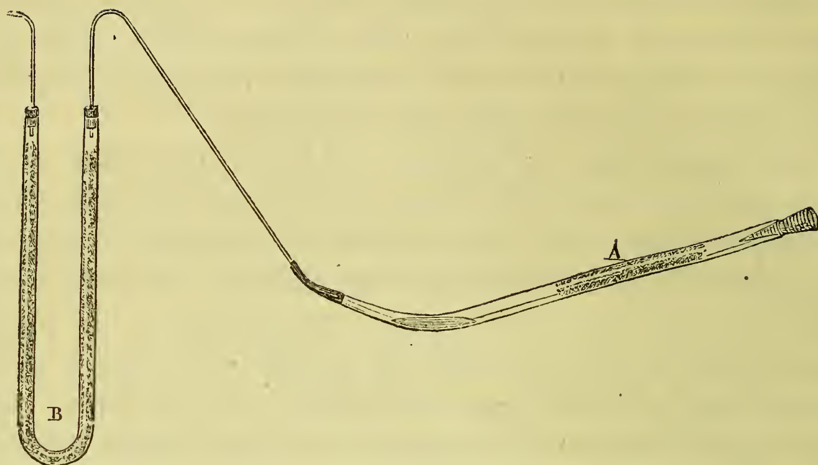


$$AgI + Cl = AgCl + ClI.$$

Le chlorure de brome et le chlorure d'iode se distillent, et le chlorure d'argent reste dans le tube.

Pour être certain que tout le composé bromé ou iodé soit décomposé, on maintient en fusion dans le chlore le chlorure d'argent formé, et l'on s'assure par plusieurs pesées que ce sel ne varie plus de poids.

En admettant pour le chlore l'équivalent 35,5, on trouve



(Fig. 183.)

80 pour le brome et 127 pour l'iode. Comme le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont isomorphes et doués de propriétés tout à fait analogues : 35,5 de chlore, 80 de brome et 127 d'iode sont parfaitement équivalents entre eux (42).

D'ailleurs, les nombres 80 de brome, 127 d'iode fournissent pour l'acide bromique et l'acide iodique, dont les sels sont isomorphes avec les chlorates, des formules correspondantes à celles de ces derniers.

Ces équivalents représentent 2 volumes de vapeur comme l'équivalent du chlore.

BROME

$Br = 80.$

Liquide analogue au chlore par tous ses caractères chimiques.

406. **Propriétés physiques.** — Le brome est liquide à la température ordinaire. Sa couleur est rouge foncé, son odeur est irritante et désagréable, ce qui lui a fait donner son nom (βρῶμος, fétidité) ; cette odeur a une certaine analogie avec celle du chlore.

Ce corps teint la peau en jaune, il attaque fortement les

organes respiratoires. Sa densité est 2,966. Il se solidifie à — 20° en feuillets cristallins.

Sa tension de vapeur est considérable à la température ordinaire; quand on en laisse tomber quelques gouttes dans un ballon, elles disparaissent aussitôt et le ballon se colore en jaune orangé. On évite sa déperdition en le conservant dans des flacons sous une couche d'acide sulfurique, qui le recouvre sans s'y combiner. Il entre en ébullition à + 63°; la densité de sa vapeur est égale à 5,393, ce qui donne 6gr,973 pour le poids du litre.

Le brome est peu soluble dans l'eau, et il forme avec elle un hydrate cristallisable vers la température de 0°. Il est plus soluble dans l'alcool; l'éther le dissout en proportions considérables. Le chloroforme, le sulfure de carbone, agités avec de l'eau bromée, enlèvent le brome à ce liquide et prennent une teinte rouge. Le brome teint l'empois d'amidon en rouge orangé.

407. **Propriétés chimiques.** — Une bougie brûle un instant dans la vapeur de brome et s'y éteint comme dans le gaz chlore. Ses propriétés sont la moyenne de celles du chlore et de l'iode, ses affinités générales sont moins puissantes que celles du chlore et plus puissantes que celles de l'iode.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le potassium prennent feu quand ils tombent dans le brome, comme lorsqu'on les plonge dans le chlore. L'opération se fait dans des tubes bouchés par un bout. Elle s'exécute sans danger si le tube contenant le brome est fixé au milieu d'une cloche; au moyen d'une pince on fait tomber dans le tube de très-petits fragments des corps à brûler.

Le brome ne s'unit pas directement à l'hydrogène, semblable en ce point à l'iode. Sa vapeur décompose l'eau comme le chlore. Son pouvoir décolorant est plus faible que celui du chlore, plus fort que celui de l'iode.

Il réagit sur les matières organiques à la façon du chlore, et il donne des produits de substitution tout à fait comparables à ceux que fournit le chlore.

408. **Dosage du brome.** — Ce corps est précipité par les

sels d'argent en blanc jaunâtre : le précipité est insoluble dans l'acide nitrique et peu soluble dans l'ammoniaque, il se dissout dans l'hyposulfite de soude.

409. **État naturel.** — On trouve le brome dans l'eau de la mer, dans la plupart des salines. L'eau de la mer Morte renferme plus de 3 grammes de bromure de magnésium par litre. Le bromure d'argent est associé au chlorure et à l'iodure dans les minerais du Mexique. Les mines d'argent de Huelgoat, en Bretagne, en renferment de petites proportions. En général, ses composés se rencontrent associés à des composés correspondants du chlore et de l'iode.

Usages. — La photographie en consomme d'assez grandes quantités. On l'emploie pour le traitement des maladies de la gorge, pour la guérison de la morsure des serpents venimeux; il paraît même combattre les effets terribles du curare, le poison des flèches des Indiens. On en fait un fréquent usage dans les recherches de chimie organique.

IODE.

I = 127.

Solide analogue au chlore et au brome par ses propriétés chimiques.

410. **Propriétés physiques.** — L'iode est solide à la température ordinaire et se présente sous forme de paillettes grises, douées de l'éclat métallique. On l'obtient parfaitement cristallisé par une sublimation effectuée lentement vers 50 ou 60°, ou mieux encore en abandonnant au contact de l'air une solution saturée d'acide iodhydrique qui, perdant peu à peu son acide, fournit des cristaux isolés qui peuvent acquérir un volume assez considérable. Il possède une légère odeur de chlore ; il colore la peau en jaune, mais la tache n'est pas persistante. Sa densité est de 4,95.

L'iode fond à 107° en un liquide brun foncé ; sa tension de vapeur est tellement forte à cette température que la majeure partie de l'iode se réduit en vapeur avant de fondre. Il entre

en ébullition à 175° et il produit une vapeur violette d'une intensité et d'une richesse incomparables, teinte qui lui a valu son nom (ἰώδης violet). La densité de cette vapeur est 8,716, ce qui donne 11,27 pour le poids du litre. Sa tension est sensible à froid : si l'on recouvre par une lame d'argent un vase contenant de l'iode, le métal jaunit ou prend une teinte violette par suite de la formation d'une légère couche d'iodure d'argent à sa surface. C'est en remarquant la rapidité avec laquelle cette pellicule d'iodure est détruite par la lumière que Daguerre a été conduit à la découverte qui a illustré son nom et qui est l'origine du daguerréotype et de la photographie.

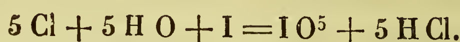
411. **Solubilité. Réactifs.** — L'eau dissout des quantités très-faibles d'iode en prenant une teinte jaune. Elle en dissout une forte proportion quand elle contient un iodure ou de l'acide iodhydrique, et elle se colore en brun foncé : on admet qu'il se forme alors un iodure plus ioduré que l'iodure dissous dans l'eau. L'alcool, l'éther dissolvent également l'iode en prenant une teinte brune; cette coloration est probablement due à ce que l'iode réagit, en partie au moins, sur ces corps.

L'iode se dissout aussi dans la benzine, dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. Cette réaction est très-sensible, car, si l'on agite ces liquides avec de l'eau ne renfermant que des traces d'iode, ils prennent aussitôt une couleur améthyste.

Il est une autre réaction plus sensible encore : c'est la coloration bleue intense que des traces d'iode communiquent à l'empois d'amidon ou à l'eau qui a bouilli avec de l'amidon. Cette couleur disparaît à 70° ou 80°, elle reparaît par le refroidissement pour disparaître encore par la chaleur. Chaque fois la teinte s'affaiblit et, après un certain nombre de colorations et de décolorations successives, elle cesse d'être visible : on peut par ce moyen déceler dans une liqueur $\frac{1}{1000000}$ d'iode. Cette coloration n'a lieu que lorsque l'iode est à l'état de liberté; si l'on met de l'amidon avec une solution d'iodure de potassium, on n'a pas la plus légère teinte bleue, elle paraît si l'on ajoute à la liqueur du chlore, du brome, de l'ozone, de l'acide azotique nitreux, etc. Il faut employer de préférence

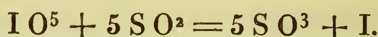
ce dernier réactif, parce qu'un excès des premiers ferait disparaître la coloration.

Cette décoloration s'opère très-facilement avec le chlore. L'eau en présence est décomposée, et il se forme de l'acide chlorhydrique; l'oxygène naissant s'unit à l'iode et fournit de l'acide iodique,



$$5\,Cl + 5\,HO + I = IO^5 + 5\,HCl.$$

On pourrait, il est vrai, régénérer la couleur en ajoutant à la liqueur de l'acide sulfureux qui réduirait l'acide iodique,



$$IO^5 + 5\,SO^2 = 5\,SO^3 + I.$$

Il y aurait à craindre d'en mettre un excès, car l'avidité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, jointe à l'affinité de l'iode pour l'hydrogène, amènerait encore la décomposition de l'eau et le changement de l'iode ou acide iodhydrique,



$$I + SO^2 + HO = SO^3 + HI$$

412. **Propriétés chimiques.** — L'iode possède les propriétés générales du chlore et du brome. Son énergie est inférieure à la leur quand on essaie de l'unir à l'hydrogène et aux autres corps combustibles. Inversement, il a plus d'affinité qu'eux pour l'oxygène et pour les corps plus comburants que lui; comme ces corps sont très-peu nombreux, il en résulte que les affinités de l'iode sont plus faibles que celles du chlore et du brome.

413. **Dosage de l'iode.**— L'iode libre et les iodures solubles précipitent en jaune par le nitrate d'argent. L'iodure formé est insoluble dans l'acide nitrique et soluble dans l'hyposulfite de soude, comme le chlorure et le bromure; il est tout à fait insoluble dans l'ammoniaque.

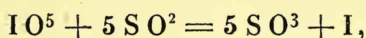
L'iode précipite en jaune par les sels de plomb; l'iodure obtenu se dissout dans un grand excès d'eau bouillante et se précipite par le refroidissement de ce liquide en belles paillettes nacrées. Il précipite aussi par les sels de mercure au maximum; l'iodure HgI qui se forme est d'un rouge magni-

fique et se redissout soit dans un excès d'iodure, soit dans un excès du sel mercuriel.

On reconnaît et on dose toujours l'iode à l'état d'iodure d'argent.

Essai de l'iode. — Ce corps doit se vaporiser en entier et se dissoudre sans résidu dans la potasse et dans l'alcool.

414. **État naturel.** — On a signalé sa présence non-seulement dans l'eau de mer et dans les plantes marines, mais encore dans la plupart des eaux douces et des plantes aquatiques. On en a trouvé dans un grand nombre de houilles. L'iodure d'argent est un minerai d'argent : il se rencontre isolé au Chili ; au Mexique, il se trouve uni au chlorure et au bromure. Il constitue un des principes essentiels de certaines eaux minérales ; l'eau de Saxon (Valais) contient de notables proportions d'iodures. On en a trouvé dans les fragments d'aérolithes. M. Chatin a reconnu sa présence dans l'eau de pluie et, par conséquent, dans l'air. Les bancs énormes de nitrate de soude du Chili renferment, à l'état d'iodate et d'iodure, des quantités d'iode assez considérables pour qu'on puisse l'en retirer avec avantage. Cette extraction se faisait d'abord en enlevant l'iode des iodates par l'acide sulfureux,



$$IO^5 + 5SO^2 = 5SO^3 + I,$$

puis en précipitant l'iode des iodures par le chlore,



$$Cl + KI = KCl + I.$$

Aujourd'hui on précipite l'iode total à l'état d'iodure de cuivre, Cu^2I, par l'action du sulfate de cuivre, $CuO\,SO^3$, en présence d'un agent réducteur, tel que l'acide sulfureux ou l'acide azoteux (411).

Coindet de Genève a fait voir que le goître et les affections glanduleuses sont guéris par l'iode employé à doses minimes.

415. **Usages.** — La photographie en consomme d'énormes quantités. On s'en sert pour préparer l'iodure rouge de mercure. Enfin on en fait un fréquent usage en médecine.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU BROME ET DE L'IODE.

Puisque le brome et l'iode ont moins d'affinité que le chlore pour l'hydrogène et pour les métaux, ils doivent en avoir plus que lui pour l'oxygène. En effet, il y a moins de composés oxygénés du brome et de l'iode que de composés du chlore. et l'acide bromique et l'acide iodique surtout sont plus stables que l'acide chlorique.

Il existe deux combinaisons oxygénées du brome : l'acide hypobromeux BrO ; qui est à peine connu, et l'acide bromique BrO^5 ; on a signalé l'existence de l'acide perbromique dans l'action du brome sur l'acide perchlorique :



$$Br + Cl\,O^7 = Br\,O^7 + Cl.$$

416. **Acide bromique. Propriétés.** — L'acide bromique ressemble à l'acide chlorique. Sa dissolution rougit d'abord le tournesol, puis elle le décolore. La chaleur, les acides sulfureux et phosphoreux, les hydracides, l'alcool, l'éther, le décomposent. On ne l'a jamais obtenu privé d'eau ; quand on veut le déshydrater par l'acide sulfurique, il se détruit.

Préparation. — On le prépare, à la façon de l'acide chlorique, par l'action du brome sur la potasse.

La série des composés oxygénés de l'iode est plus complète que la série des composés du brome.

On connaît,

l'acide hypoiodique... $I\,O^4$,
l'acide iodique........ $I\,O^5$,
l'acide hyperiodique .. $I\,O^7$.

ACIDE IODIQUE.



$$I\,O^5 = 167.$$

I	=	76,03....	127
O^5	=	23,97....	40
$I\,O^5$	=	100,00....	167

Historique. — Il a été découvert par Davy.

417. **Propriétés.** — On le connaît à l'état anhydre, et on l'obtient à cet état en calcinant ses hydrates, qui sont au nombre de deux :

l'hydrate... IO^5, HO
et l'hydrate... $3 (IO^5), HO$.

L'acide IO HO est le mieux connu. Il est solide, cristallisable, très-soluble dans l'eau; il rougit puis il décolore le tournesol.

Il est beaucoup plus stable que l'acide chlorique et l'acide bromique, car à 170° il se déshydrate sans se détruire; à une température plus élevée, il se décompose en iode et en oxygène. Il est réduit par les substances avides d'oxygène, par l'acide sulfureux notamment, et cette propriété est mise à profit pour reconnaître des traces de ce dernier acide. On le verse dans une solution mixte d'iodate de potasse et d'amidon : celle-ci se colore en bleu; il faut agir avec lenteur, car si l'on mettait un excès d'acide sulfureux, elle se décolorerait (411).

L'acide iodique possède la propriété de s'unir avec un grand nombre d'acides et de former avec eux des composés cristallisables.

418. **Préparation.** — On le prépare par divers procédés.

1°. On traite l'iode à chaud par l'acide nitrique fumant, jusqu'à ce que tout l'iode ait disparu; la majeure partie de l'acide iodique cristallise par le refroidissement.

2°. On le prépare aussi par l'iodate de potasse en traitant la dissolution de ce sel par une dissolution d'azotate de baryte : il se forme de l'iodate de baryte qui, étant très-peu soluble dans l'eau, se précipite. On lave ce sel, et on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu.

Quant à la préparation de l'iodate de potasse on pourrait la réaliser comme celle du chlorate correspondant, en faisant bouillir une solution d'iode avec de la potasse, mais il est préférable de chauffer dans un ballon parties égales d'iode et de chlorate de potasse avec 5 parties d'eau.

Le chlore cède son oxygène à l'iode et se dégage ; l'acide iodique formé s'unit à la potasse.

Cette réaction est pleine d'intérêt, parce qu'elle montre d'une façon non douteuse que l'iode a plus d'affinité pour l'oxygène que le chlore.

419. L'acide hyperiodique IO^7 s'obtient en dirigeant un courant de chlore dans une solution d'iodate de soude bouillante, à laquelle on a ajouté du carbonate de soude ou de la soude ; on a la réaction suivante :



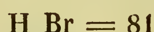
$$NaO, IO^5 + 2\,NaO + 2\,Cl = 2\,NaCl + NaO, IO^7.$$

Cet hyperiodate alcalin sert ensuite à préparer l'acide hyperiodique par un procédé semblable à celui qui permet de faire l'acide iodique avec l'iodate de soude.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU BROME ET DE L'IODE.

420. L'étude des composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode nous a montré qu'ils n'ont qu'une faible affinité pour l'oxygène et que cette affinité va croissant du chlore au brome et à l'iode. Nous devons dès lors pressentir que l'hydrogène, opposé à l'oxygène par ses propriétés chimiques, sera doué d'une affinité plus forte pour eux, et que cette affinité ira en décroissant du chlore au brome et à l'iode.

ACIDE BROMHYDRIQUE.



$$HBr = 81$$

H =	1,24....	1....	2^v
Br =	98,76....	80....	2^v
H Br =	100,00....	81....	4^v

ACIDE IODYDRIQUE.

$$HI = 128$$

H =	0,78....	1....	2v
I =	99,22....	127....	2v
HI =	100,00....	128....	4v

Acides énergiques analogues à l'acide chlorhydrique.

Nous réunissons l'étude de ces deux acides parce qu'ils se préparent de la même manière et que leurs propriétés sont tout à fait semblables et analogues à celles de l'acide chlorhydrique.

421. **Préparation.** — Le brome et l'hydrogène et, à plus forte raison, l'iode et l'hydrogène ne s'unissent pas directement comme le chlore et l'hydrogène. Cette combinaison s'opère en présence des corps poreux, tels que la mousse de platine et le charbon platiné, et ce moyen peut servir à préparer facilement l'acide iodhydrique.

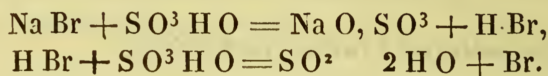
On place du charbon platiné dans un tube en verre vert à la partie antérieure duquel on a introduit un peu d'iode, et l'on fait arriver un courant d'hydrogène. Quand l'appareil est plein d'hydrogène on porte le charbon au rouge et on chauffe légèrement l'iode. Il se dégage, à l'autre extrémité du tube, de l'hydrogène contenant de l'acide iodhydrique, car il fume abondamment. On peut séparer ce dernier gaz en le recueillant dans de l'eau (M. *Corenwiender*).

Si l'on remplace l'iode par le brome, l'action est tellement brusque au contact du charbon platiné qu'elle s'accompagne le plus souvent d'une détonation (M. *Balard*).

Lorsqu'on fait arriver du brome et de l'hydrogène humides dans un ballon au milieu duquel jaillissent des étincelles électriques, on obtient de l'acide bromhydrique (M. *Riche*).

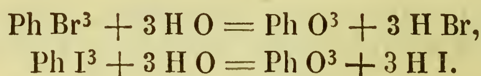
422. **Mode ordinaire de préparation.** — On ne peut pas employer le procédé général qui nous a servi à préparer l'acide

sulfhydrique et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire traiter les bromures et les iodures métalliques par l'acide sulfurique, parce que les acides bromhydrique et iodhydrique, étant fort peu stables, cèdent leur hydrogène à un équivalent d'oxygène de l'acide sulfurique pour former de l'acide sulfureux et du brome ou de l'iode. Les égalités suivantes expriment cette double réaction :



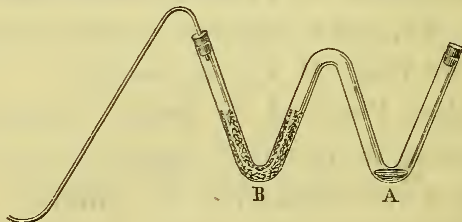
$$\mathrm{Na\,Br + S\,O^3\,H\,O = Na\,O,\,S\,O^3 + H\,Br,}$$
$$\mathrm{H\,Br + S\,O^3\,H\,O = S\,O^2 \quad 2\,H\,O + Br.}$$

A la rigueur, on pourrait préparer ces acides en substituant à l'acide sulfurique un acide plus stable que lui, l'acide phosphorique, mais l'attaque est lente et difficile à régulariser. On les obtient beaucoup plus aisément en décomposant par l'eau le bromure et l'iodure de phosphore : la réaction est la suivante :



$$\mathrm{Ph\,Br^3 + 3\,H\,O = Ph\,O^3 + 3\,H\,Br,}$$
$$\mathrm{Ph\,I^3 + 3\,H\,O = Ph\,O^3 + 3\,H\,I.}$$

Cette opération présentait une grande difficulté et même un certain danger avant la découverte du phosphore rouge, parce que l'iode et surtout le brome réagissent avec violence sur le phosphore ordinaire. L'appareil à gaz bromhydrique se composait d'un tube trois fois recourbé auquel on adaptait un tube à gaz (*fig.* 184).



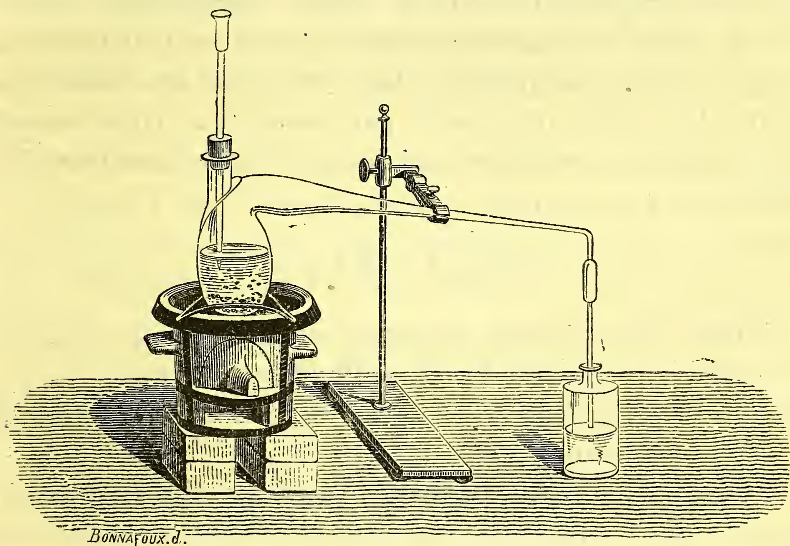
(Fig. 184.)

Le brome était placé dans la courbure A ; ce brome chauffé distillait dans la courbure B, qui contenait de petits fragments de phosphore disséminés dans des morceaux de verre légèrement humectés. Aujourd'hui, rien n'est plus com-

mode que cette préparation, si l'on substitue, comme l'a proposé M. Personne, le phosphore rouge au phosphore ordinaire.

L'appareil se compose d'une cornue en verre d'un demi-litre à un litre. Cette cornue est munie d'un tube abducteur portant un renflement et d'une tubulure fermée par un bouchon à l'émeri s'il s'agit de l'acide iodhydrique.

Quand on prépare l'acide bromhydrique, on dispose dans cette tubulure un tube à entonnoir à pointe effilée (*fig.* 185).



(Fig. 185.)

On place dans la cornue 20 à 30 grammes de phosphore rouge; on les délaye dans un peu d'eau, et l'on fait arriver peu à peu du brome : il se forme du bromure de phosphore $Ph\ Br^3$ que l'eau détruit à l'instant même. L'acide bromhydrique ne se dégage pas aussitôt, parce qu'il commence par saturer l'eau de la cornue; c'est pourquoi l'on ne doit mettre qu'une petite quantité de ce liquide.

On chauffe légèrement : il se produit un gaz très-fumant qu'on recueille dans des flacons secs et pleins d'air, parce qu'il attaque le mercure au bout de peu de temps; ou bien on le dirige dans de l'eau, si l'on n'a besoin que d'une solution. Comme cet acide est très-soluble, l'eau remonte de

temps en temps dans le tube abducteur. On évitera toute chance d'absorption en faisant plonger très-peu l'extrémité de ce tube dans l'eau ; celle-ci se logera dans le renflement sans pénétrer dans la cornue.

L'opération est la même avec l'acide iodhydrique ; elle est encore plus facile, car il suffit de jeter l'iode sur le phosphore rouge délayé dans l'eau.

Dans l'un et l'autre cas, il reste de l'acide phosphoreux dans l'eau que contient la cornue.

On peut préparer la solution d'acide iodhydrique en mettant de l'iode en suspension dans l'eau et en y dirigeant un courant d'acide sulfhydrique, tant qu'il reste de l'iode à dissoudre. Le soufre est chassé par l'iode de sa combinaison, et se précipite sous forme de flocons blancs jaunâtres très-ténus :



$$HS + I = HI + S.$$

On filtre pour séparer le soufre, et l'on porte la liqueur à 60° ou 80° pour chasser l'acide sulfhydrique en excès. Ce procédé ne peut pas fournir une solution concentrée et fumante d'acide iodhydrique.

423. **Propriétés. Analogies.** — Ces deux acides ont les plus grands traits de ressemblance l'un avec l'autre et avec l'acide chlorhydrique. On peut dire d'une façon générale que toutes les propriétés de l'acide bromhydrique sont intermédiaires entre celles de l'acide chlorhydrique et celles de l'acide iodhydrique.

La densité de l'acide chlorhydrique est....	1,247
Celle de l'acide bromhydrique »	2,798
Celle de l'acide iodhydrique »	4,440

Leur solubilité est très-considérable ; ils répandent à l'air d'abondantes fumées. La solubilité va croissant du composé chloré au composé iodé, et l'eau en réagissant sur les acides bromhydrique et iodhydrique forme des hydrates comme avec l'acide chlorhydrique.

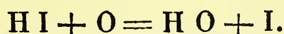
L'acide chlorhydrique se liquéfie vers — 80°, et n'a pas été solidifié.

L'acide bromhydrique se liquéfie vers — 60°, et se solidifie vers — 75°.

L'acide iodhydrique se liquéfie vers — 40°, et se solidifie vers — 50°.

Leur acidité est extrêmement considérable, mais en général les affinités chimiques vont en décroissant à partir de l'acide chlorhydrique. Ainsi, le chlore décompose l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique, le brome ne détruit que l'acide iodhydrique, et l'iode n'agit sur aucun des deux autres.

La solution d'acide chlorhydrique se conserve sans altération à l'air, l'acide bromhydrique dissous se colore légèrement par un peu de brome mis en liberté, la solution d'acide iodhydrique noircit rapidement et dépose de l'iode :



$$HI + O = HO + I.$$

On la décolore en régénérant l'acide iodhydrique au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique (422).

Le gaz chlorhydrique est sans action sur le mercure, le gaz bromhydrique l'attaque à la longue, et l'acide iodhydrique réagit sur ce métal avec une telle rapidité qu'on ne peut pas le préparer sur la cuve à mercure.

L'acide chlorhydrique est à peu près sans action sur l'argent, l'acide bromhydrique l'attaque avec facilité, et l'acide iodhydrique réagit sur lui avec une extrême énergie en fournissant de beaux cristaux d'iodure d'argent.

424. **Composition.** — L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique présentent la même composition que l'acide chlorhydrique (392). Ils s'unissent à volumes égaux avec le gaz ammoniac pour donner des sels isomorphes avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Leurs formules H Br, H I représentent 4 volumes de vapeur.

CHLORURES DE SOUFRE.

425. Il existe plusieurs composés liquides de chlore et de soufre.

Le premier est un liquide jaune assez stable, bouillant à 138° sans se décomposer : on le nomme *sous-chlorure* de soufre, et on le représente par la formule $Cl\,S^2$.

Le second est un liquide rouge brun, très-instable, qu'on obtient en dirigeant un courant de chlore en excès sur du soufre, ou dans le chlorure précédent. On le nomme *proto-chlorure* de soufre, et on lui donne la formule Cl. Cependant comme ce composé se détruit à la distillation en dégageant du chlore, jusqu'à ce qu'il soit changé en sous-chlorure, on doit le rayer de la liste des composés définis.

Selon M. Carius, il faut l'envisager comme un mélange du sous-chlorure $Cl\,S^2$ avec un chlorure plus élevé $Cl^2\,S$ correspondant à l'acide sulfureux, qu'il n'est pas parvenu à isoler parce qu'il est extrêmement décomposable par la chaleur.

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur les sulfures d'étain ou d'antimoine on obtient un chlorure double renfermant du chlorure d'étain ou d'antimoine associé à un chlorure de soufre $S\,Cl^2$ qu'on n'a pas réussi à isoler.

En résumé, l'on ne connaît d'un façon bien certaine que le chlorure $Cl\,S^2$, qui bout à 138°. Sa densité est 1,687 et la densité de sa vapeur est 4,668.

L'eau le décompose en donnant du soufre, qui se sépare, et un mélange d'acide chlorhydrique, sulfureux et sulfurique, qui reste dissous.

Composition.

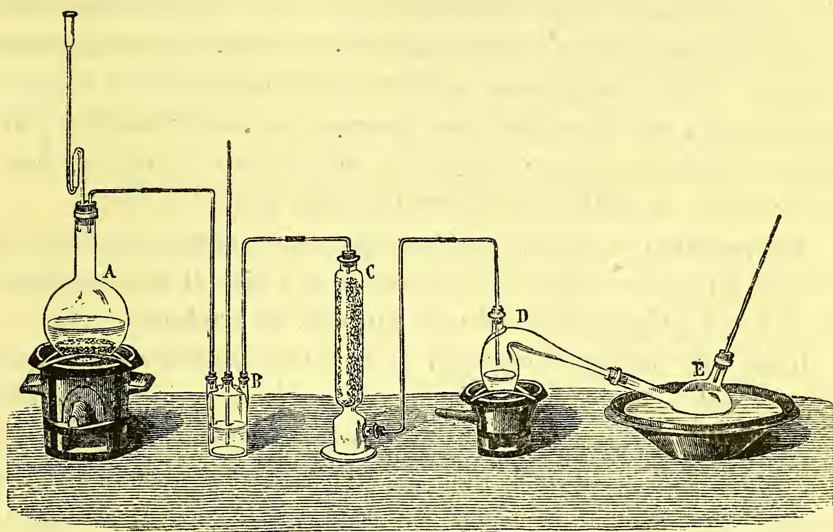
Si l'on ajoute à la densité du chlore	2,440
la densité de vapeur du soufre	2,220
on obtient le nombre	4,660

qui se rapproche beaucoup de la densité expérimentale de ce corps.

Équivalent. — En conséquence, 1 volume de ce corps ren-

ferme 1 volume de chlore et 1 volume de soufre, et la formule $Cl\,S^2$ représente 2 volumes de vapeur.

Préparation. — Pour l'obtenir, on chauffe du soufre vers 110° et l'on y dirige un courant de chlore très-lent pour ne pas produire les composés chlorés supérieurs (*fig.* 186).



(Fig. 186.)

A, ballon producteur de chlore.

B, flacon laveur.

C, éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

D, cornue renfermant le soufre fondu ; le chlore arrive près de la surface.

E, récipient en verre refroidi dans une terrine pleine d'eau.

Le chlorure de soufre renferme un excès de soufre, entraîné à la distillation. On s'en débarrasse en redistillant le produit obtenu et en ne recueillant que le liquide bouillant aux environs de 138°.

Ce chlorure est utilisé pour la sulfuration des feuilles minces de caoutchouc.

CHLORURE D'AZOTE.

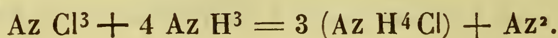
$Az\,Cl^3 = 120,5.$

426. Nous avons déjà fait remarquer (190, 3°) qu'il se produit, dans l'action du chlore en excès sur l'ammoniaque, un liquide très-détonant et par suite très-dangereux, le chlorure d'azote. Il ne faut jamais oublier sa formation dans ces circonstances, car ce corps peut amener les accidents les plus graves. Dulong, qui le découvrit, eut la main mutilée dans cette étude, et Davy reçut une blessure grave à l'œil.

Propriétés. — C'est un liquide jaune, huileux, dont la vapeur irrite les yeux. Sa densité est 1,65. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans le sulfure de carbone.

Il est extrêmement explosif et il a une puissance brisante très-intense dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire quand il est sous une couche d'eau; la soucoupe, le tube, où il y en a quelques gouttelettes sont brisées en menus fragments. On observe qu'il détone sans danger quand il n'est pas séparé de l'air par un autre corps, de même que de la poudre qui brûle sans explosion à l'air, produit, au contraire, une action violente lors même qu'elle n'est recouverte que d'une simple feuille de papier dont la résistance de l'air arrête la projection. Cette explosion s'accompagne de chaleur très-forte et de lumière. La détonation a lieu, par la chaleur seule, vers 100°; on a pu le distiller en vases clos à 71°. Des corps nombreux de propriétés diverses provoquent son explosion à froid : tels sont l'arsenic, le phosphore; la potasse, l'ammoniaque concentrées; beaucoup d'essences et d'huiles.

Il se décompose lentement en présence de l'eau pour donner de l'acide chlorhydrique et de l'acide azoteux. Avec l'ammoniaque très-diluée il donne de l'azote :



$$Az\,Cl^3 + 4\,Az\,H^3 = 3\,(Az\,H^4Cl) + Az^2.$$

Avec l'acide chlorhydrique, il régénère les matières qui le forment :

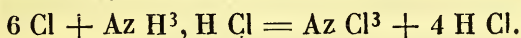


$$4\,HCl + AzCl^3 = 6\,Cl + AzH^4Cl$$

Le chlore est très-faiblement retenu, car il produit avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure d'argent.

Préparation. — On l'obtient d'une façon régulière toutes les fois qu'on fait agir un excès de chlore sur une dissolution d'un sel ammoniacal. La liqueur jaunit et des gouttelettes oléagineuses jaunes se précipitent au fond du vase.

Si le sel est le chlorhydrate d'ammoniaque on a :

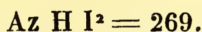


$$6\,Cl + AzH^3, HCl = AzCl^3 + 4\,HCl.$$

On plonge l'extrémité d'un entonnoir dans une capsule contenant du mercure, et on introduit dans cet entonnoir une solution saturée de sel marin. On fait couler dans cet entonnoir une solution aqueuse, au dixième, de chlorhydrate d'ammoniaque qui se mêle fort peu avec la liqueur très-dense de sel marin, et on dégage du chlore bulle à bulle dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel préserve le chlorure d'azote de la décomposition, et l'on peut isoler celui-ci en soulevant l'entonnoir préalablement bouché avec le doigt, et en faisant écouler les gouttes formées dans un petit vase en verre soufflé, très-mince.

On en préparera rapidement et sans danger quelques gouttelettes en tenant pendant quelques minutes un petit fragment de phosphate d'ammoniaque suspendu par un fil dans une solution d'acide hypochloreux placée dans un tube bouché. La liqueur se trouble par la formation du chlorure d'azote qui s'y précipite. Si, après avoir retiré le phosphate d'ammoniaque, on fait tomber dans le tube un fragment d'arsenic, il se produit une explosion vive qui peut être accompagnée de la rupture du vase.

IODURE D'AZOTE.



$$AzHI^2 = 269.$$

427. On obtient ce corps lorsqu'on agite de l'iode en poudre

pendant quelques minutes avec de l'ammoniaque aqueuse : il se forme en une poudre noire. On jette celle-ci sur un filtre, et on la lave. On divise cette poudre, pendant qu'elle est encore humide, sur des feuilles de papier à filtrer, et on la laisse sécher à la température ordinaire.

Le choc si faible qui se produit quand on le fait tomber à la surface de l'eau, ou quand on la touche avec une barbe de plume, suffit pour la détruire. Sa décomposition s'accompagne d'une vive détonation, aussi n'en faut-il préparer que de très-petites quantités à la fois; en se détruisant elle donne lieu à la belle vapeur violette de l'iode.

Le nom d'iodure d'azote, sous lequel on connaît cette substance, est très-impropre, car elle contient de l'hydrogène. Sa composition n'est pas parfaitement déterminée : M. Bineau la représente par la formule $Az\,H\,I^2$, et M. Bunsen lui attribue la formule $Az^2\,H^3\,I^3$. On peut la considérer, dans tous les cas, comme de l'ammoniaque dans laquelle une portion de l'hydrogène a été remplacée par de l'iode, équivalent à équivalent.

FLUOR. ACIDE FLUORHYDRIQUE.

428. **Historique.** — On trouve dans la nature un minéral, parfaitement cristallisé dans le système régulier, possédant des teintes variées souvent très-vives; ce minéral a été nommé le *spath fluor* parce qu'on en tire parti comme fondant. Ce composé est attaqué par l'acide sulfurique comme les chlorures, les bromures et les iodures, et il fournit dans ces circonstances un acide fumant et très-énergique, comme les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Cet acide réagit également sur les métaux et sur les oxydes métalliques pour donner naissance à des composés analogues aux chlorures, bromures, iodures. Ampère, frappé de ces ressemblances, en conclut que le spath fluor renferme un métalloïde voisin du chlore, et il nomma ce dernier *le phtore*, parce qu'il détruit tous les vases dans lesquels on cherche à l'isoler.

Les chimistes admettent l'existence de ce radical, mais le nom de fluor a prévalu.

Quelques-unes des expériences que nous allons décrire, parmi lesquelles on remarquera surtout celles de M. Fremy, semblent montrer que ce radical a été isolé, mais que son étude est impossible, faute de vases où l'on puisse le conserver même pendant un temps très-court.

Scheele reconnut que le spath fluor dégage, au contact de l'huile de vitriol, une vapeur qui corrode le verre.

Gay-Lussac et Thenard substituèrent au verre des métaux peu oxydables, le plomb, le platine, et ils obtinrent de l'acide fluorhydrique pur, mais qui n'était pas anhydre. Comme à cette époque on attribuait l'acidité des corps à la présence de l'oxygène, comme, d'ailleurs, on trouvait dans ce composé de l'oxygène provenant de l'eau qu'il renfermait, on lui donna le nom d'acide *fluorique*, et on en conclut nécessairement que le spath fluor était un sel, *le fluate* de chaux.

429. Aujourd'hui cette hypothèse n'est plus admise, et l'on considère le spath fluor comme du fluorure de calcium Ca Fl, et l'acide qu'on en retire comme un hydracide H Fl, par suite d'une certaine ressemblance avec l'acide chlorhydrique. Il n'en est pas moins vrai, comme nous allons le montrer, que les diverses réactions de ces corps trouvent une explication tout aussi simple dans l'hypothèse où le spath fluor est considéré comme du fluate de chaux, Ca O, Fl O, et l'acide comme l'oxacide correspondant, H O, Fl O, et la question ne sera résolue, d'une façon incontestable que le jour où l'on aura déterminé l'équivalent du fluor, car il existe des différences saillantes entre ces corps et le fluor : en effet, les fluorures de calcium, de barium et de magnésium sont insolubles dans l'eau, tandis que les chlorures, les bromures et les iodures correspondants y sont très-solubles. Inversement, le florure d'argent se dissout parfaitement dans l'eau, tandis que le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont d'une insolubilité complète.

On sait seulement qu'il y a dans le spath fluor 20 de calcium pour 19 de matière étrangère. Dans l'hypothèse de l'acide fluorique, la composition de ce minéral est la suivante :

$$\begin{aligned} \text{Ca} &= 20 \\ \text{O} &= 8 \\ \text{Fl} &= 3 \\ \text{O} &= 8 \\ \hline \text{Ca O, Fl O} &= 39 \end{aligned}$$

auquel cas, l'acide fluorique a pour formule,


Fl, H O.

Son équivalent, 20, est formé de

$$\begin{aligned} \text{H} &= 1 \\ \text{O} &= 8 \\ \text{Fl} &= 3 \\ \text{O} &= 8 \\ \hline \text{H O Fl O} &= 20. \end{aligned}$$

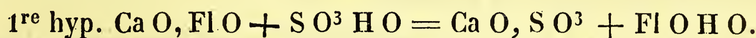
Dans l'hypothèse de l'acide fluorhydrique, le spath fluor est formé de :

$$\begin{aligned} Ca &= 20 \\ Fl &= 19 \\ \hline H\,Fl &= 39 \end{aligned}$$

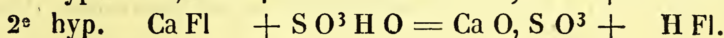
et l'acide fluorhydrique contient,

$$\begin{aligned} H &= 1 \\ Fl &= 19 \\ \hline H\,Fl &= 20. \end{aligned}$$

Quand on traite le spath fluor par l'acide sulfurique, il se dégage un gaz acide. On peut interpréter sa formation dans l'une et l'autre hypothèse, comme le montrent les deux égalités suivantes :

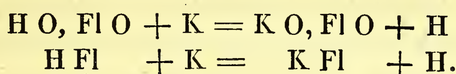


$$1^{re}\ \text{hyp.}\ Ca\,O, Fl\,O + S\,O^3\,H\,O = Ca\,O, S\,O^3 + Fl\,O\,H\,O.$$



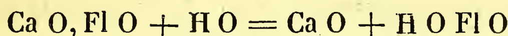
$$2^{e}\ \text{hyp.}\ Ca\,Fl + S\,O^3\,H\,O = Ca\,O, S\,O^3 + H\,Fl.$$

Si l'on traite l'acide fluorhydrique par le potassium, on obtient de l'hydrogène; mais cette production s'explique dans un cas comme dans l'autre :



$$\begin{aligned} H\,O, Fl\,O + K &= K\,O, Fl\,O + H \\ H\,Fl + K &= K\,Fl + H. \end{aligned}$$

L'eau décompose au rouge le fluorure de calcium, mais on peut admettre tout aussi bien la réaction,



$$Ca\,O, Fl\,O + H\,O = Ca\,O + H\,O\,Fl\,O$$

que la réaction,



$$Ca\,Fl + H\,O = Ca\,O + H\,Fl.$$

L'hydrogène et le charbon libres n'attaquent pas le fluorure de calcium, le fluorure de plomb ni les autres fluorures. Il est probable que si ces composés renfermaient de l'oxygène, le charbon et l'hydrogène, agents de réduction très-énergiques, les attaqueraient, partiellement au moins, et fourniraient un peu d'oxyde de carbone et d'eau. Comme on n'en

obtient pas de traces, c'est une présomption en faveur de l'hypothèse, admise aujourd'hui, que le spath fluor ne contient pas d'oxygène.

430. **Essais en vue d'isoler le fluor.** — Le récit des tentatives faites pour isoler le fluor confirme cette hypothèse.

Comme on obtient du chlore, du brome, de l'iode par la calcination des chlorures, bromures, iodures d'or et de platine, on avait des chances d'isoler le fluor en traitant par la chaleur les fluorures d'or et de platine : tous les efforts entrepris pour arriver à préparer ces fluorures ont été infructueux.

H. Davy tenta l'expérience sur le fluorure le plus voisin de ceux-là, le fluorure d'argent; la chaleur ne le détruisit pas. Il le soumit alors à un courant de chlore, et il obtint du chlorure d'argent : donc le fluor avait dû être isolé, mais, au même instant, il s'était uni au verre, au platine, à la matière du vase dans lequel on opérait.

MM. Knox et Louyet eurent alors l'ingénieuse idée d'exécuter cette expérience dans un creuset en spath fluor, et M. Louyet imagina de recouvrir, par une cloche en spath fluor, une ouverture ménagée dans le couvercle de ce vase. Il se dégagea dans cette petite éprouvette un gaz incolore, décomposant l'eau à la température ordinaire, et attaquant tous les métaux à l'exception de l'or et du platine.

Est-ce le fluor ? ne serait-ce pas plutôt un mélange d'acide fluorhydrique, d'air et surtout de chlore qui n'a pas réagi sur le fluorure?

Le fluorure de mercure amène des résultats encore moins satisfaisants, car s'il est sec il s'échappe en vapeurs, et s'il est humide l'eau rend l'isolement du fluor impossible.

Quand on fait arriver un courant d'oxygène parfaitement pur dans un tube de platine, chauffé au feu de forge, contenant du fluorure de calcium, on obtient un gaz corrodant le verre avec une énergie extrême, gaz qui est probablement le fluor. L'expérience ne dure forcément que très-peu de temps, parce que le platine est perforé par ce gaz et par un oxyfluorure de calcium fusible qui se forme dans cette réaction.

Le chlore sec réagit de la même manière, mais avec une intensité moindre, sur le fluorure de calcium chauffé dans un feu de forge. La décomposition est si lente qu'on retrouve au bout de quelques heures tout à fait intacte la majeure partie du fluorure.

On n'a pas été plus heureux à l'aide du courant électrique. Quand on dirige le courant dans du fluorure de calcium fondu dans un creuset de platine, il se dépose au pôle négatif du calcium que l'air oxyde aussitôt, et il se dégage au pôle positif un gaz qui attaque le verre. Or, comme il est nécessaire d'opérer à la température du feu de forge, le creuset de platine est si rapidement perforé que l'expérience ne dure que quelques instants.

On avait lieu d'espérer que les fluorures anhydres d'argent, d'étain, de plomb se prêteraient mieux à cette réaction, en raison de leur fusibilité. Là encore le métal mis en liberté perce immédiatement le platine.

M. Frémy eut enfin l'idée d'employer le fluorure de potassium chimiquement pur et anhydre. Il fit usage d'une cornue en platine chauffée au feu de forge; un fil de platine d'un très-gros diamètre ou une baguette de charbon de cornue formant l'électrode positive, plongeait dans le fluorure fondu. La décomposition eut lieu d'une façon régulière, et il se produisit un gaz odorant, qui décompose l'eau en produisant de l'acide fluorhydrique, qui déplace l'iode des iodures, et qui, attaquant instantanément l'électrode, empêche encore de l'isoler.

On n'a donc pas pu étudier le fluor, ni même le recueillir dans des vases quelconques, car ils sont tous attaqués.

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

H Fl = 20

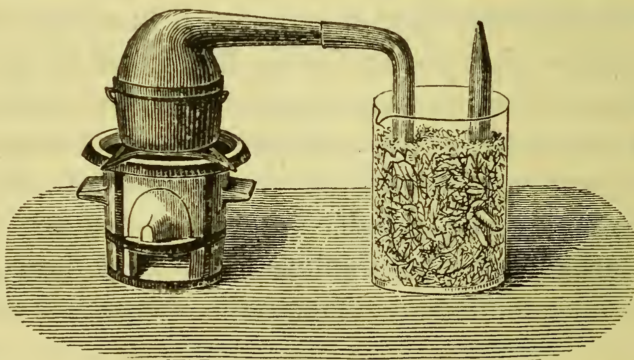
H	=	95,05....	1
Fl	=	4,95....	19
H Fl	=	100,00....	20

Acide très-corrosif, très-fumant.

431. **Préparation.** — Gay-Lussac et Thenard préparèrent les premiers cet acide en faisant usage de vases en plomb dont on se sert encore aujourd'hui.

L'appareil ordinaire se compose d'une cornue et d'un récipient dans lequel s'emmanche le col de la cornue. Celle-ci est formée de deux parties, d'une capsule et d'un dôme, s'emboîtant l'une dans l'autre aussi exactement que possible.

On calcine fortement du spath fluor réduit en poudre fine, et l'on en place une partie avec trois parties d'acide sulfurique monohydraté, dans la capsule de la cornue (*fig.* 187). On adapte les



(Fig. 187.)

unes aux autres les trois pièces de l'appareil, on lute les jointures avec du kaolin, empâté par un mucilage de graine de lin, on entoure le récipient de glace, et l'on chauffe la cornue. Le dégagement commence à une basse température. A la fin, il faut chauffer davantage, cependant on ne doit jamais élever beaucoup la température, parce que le plomb fond à 335°.

Dans ces derniers temps, on a substitué à la capsule en plomb une marmite de fonte qu'on peut chauffer à une température plus élevée, pour compléter la réaction.

Comme le spath fluor est d'ordinaire mêlé à de la silice ou à des silicates, l'acide fluorhydrique contient le plus souvent de l'acide hydrofluosilicique. Le produit renferme aussi du soufre et les impuretés qui proviennent de l'acide sulfurique; enfin il est toujours mêlé à de l'eau, car si on le traite par du potassium on obtient du fluorure de potassium, de la potasse et de l'hydrogène.

M. Frémy est arrivé à préparer l'acide fluorhydrique anhydre par le procédé suivant :

On commence par faire de l'acide fluorhydrique ordinaire par le moyen précédent, puis on sature exactement cet acide par la potasse, ce qui donne du fluorure de potassium, et l'on ajoute une dose d'acide fluorhydrique précisément égale à celle qui a été nécessaire pour faire le fluorure. Il se forme de magnifiques cristaux de fluorhydrate de fluorure de potassium qu'on égoutte, qu'on dessèche avec les plus grands soins et qu'on distille dans une cornue de platine munie d'un récipient, également en platine, plongeant dans un mélange réfrigérant. Il se dégage un équivalent d'acide fluorhydrique anhydre, et il reste dans la cornue du fluorure neutre de potassium.

Propriétés. L'acide anhydre serait un liquide d'une densité de 0,988, bouillant à 19°. Il est très-fumant et extrêmement soluble dans l'eau, avec laquelle il se combine en produisant beaucoup de chaleur.

L'acide fluorhydrique obtenu dans l'appareil de Gay-Lussac et Thenard est hydraté. Il constitue un liquide incolore, très-fumant, doué d'une odeur fort piquante, d'une acidité considérable et d'un pouvoir corrosif extrême.

On ne doit le manier qu'avec les plus grandes précautions, car une ou deux gouttes suffisent pour occasionner une brûlure très-douloureuse qui produit non-seulement une ampoule à l'endroit touché, mais encore une inflammation générale du bras si la brûlure a été faite à la main.

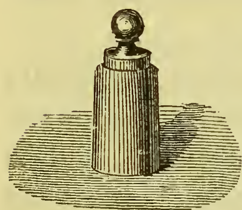
Ces brûlures sont d'une guérison difficile, et si elles présentaient une surface un peu étendue, elles amèneraient promptement la mort.

La densité de cet acide est 1,06.

Quand on laisse tomber quelques gouttes dans l'eau, on entend un bruit analogue à celui que produit un fer rouge qu'on plonge dans ce liquide.

L'acide fluorhydrique mélangé d'acide azotique constitue une sorte d'eau régale plus énergique que l'eau régale ordinaire et dont on se sert pour attaquer le silicium.

432. **Action sur les métaux.** — Il attaque très-peu le plomb et il est sans action sur l'or, le platine et l'argent, c'est-à-dire sur les métaux précieux. On tire parti de cette propriété pour le conserver à l'abri de l'air humide dans des bouteilles en argent. On se sert aussi de vases en plomb et en gutta-percha (*fig.* 188).



(Fig. 188.)

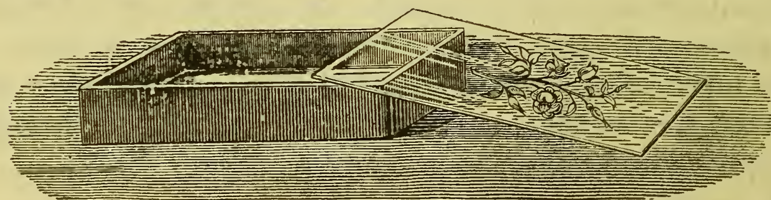
433. **Action sur la silice. Gravure sur verre.** — La deuxième propriété importante de ce corps est son action sur la silice et, par suite, sur les verres, qui sont des silicates. Il attaque la silice à la température ordinaire pour former du fluorure de silicium :



$$2\,H\,Fl + Si\,O^2 = H^2\,O^2 + Si\,Fl^2.$$

Le fluorure de silicium formé se trouvant en présence de l'eau est détruit à son tour, et forme un acide particulier, l'acide hydrofluosilicique, qui reste en dissolution.

On tire parti de cette réaction pour graver sur le verre. A cet effet, on recouvre le verre d'une couche très-mince de vernis à graveur ou d'un mélange fondu de trois parties de cire et d'une partie d'essence de térébenthine. Quand le vernis s'est solidifié, on l'enlève avec un stylet en acier sur tous les points où l'on veut attaquer le verre : on fait, en un mot, un dessin en mettant le verre à nu (*fig* 189).



(Fig. 189.)

Pour graver on met dans une cuvette en plomb du fluorure de calcium pulvérisé et de l'acide sulfurique, on chauffe légèrement pour dégager de l'acide fluorhydrique et l'on expose la plaque de verre pendant quatre ou cinq minutes aux vapeurs qui se forment. On enlève ensuite le vernis en le dissolvant dans l'essence de térébenthine, ou en chauffant le verre et en le frottant avec un linge. On obtient un dessin très-visible parce que les traits sont opaques; ils sont transparents si l'on substitue l'acide fluorhydrique liquide à la vapeur de cet acide. L'opération se fait sans difficulté et en quelques minutes au moyen d'acide étendu de six à huit fois son volume d'eau qu'on applique avec un pinceau. L'industrie est arrivée cependant à produire des dessins opaques avec l'acide liquide par l'addition de certains fluorures et notamment d'acide fluorhydrique.

L'acide fluorhydrique est, en raison de cette même propriété, souvent employé dans les laboratoires pour doser la silice dans les terres, dans les verres et dans les poteries, etc.

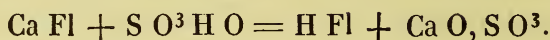
On en tire également parti pour reconnaître les fluorures. On chauffe la matière avec de l'acide sulfurique concentré et l'on expose une lame de verre aux vapeurs. Comme le verre est légèrement attaqué par l'acide sulfurique, il vaut mieux, suivant le conseil de Nicklès, remplacer le verre par du quartz (*cristal de roche*) sur lequel l'acide sulfurique est absolument sans action.

État naturel. — Les deux minéraux fluorifères les plus abondants sont le spath fluor, Ca Fl, et la cryolithe, 3 Na Fl, $Al^2 Fl^3$.

Il existe de petites quantités de fluor dans le sang, dans l'urine, dans les os, etc. On en trouve des traces dans un grand nombre d'eaux, dans l'eau de la Seine à Paris, dans l'eau du Rhin à Kehl; la Somme en renferme davantage. On en rencontre dans un grand nombre d'eaux minérales, et l'on remarque que le fluor se trouve surtout dans les eaux chargées de bicarbonate de chaux.

434. **Composition de l'acide fluorhydrique et des fluorures.** — 1° *Avec le spath.* On introduit dans un creuset de platine aré un poids connu de spath fluor bien pur, et on le chauffe

à plusieurs reprises avec un excès d'acide sulfurique pour le décomposer en totalité :



$$Ca\,Fl + S\,O^3\,H\,O = H\,Fl + Ca\,O, S\,O^3.$$

On doit conduire l'opération avec lenteur, afin d'éviter les projections de sulfate de chaux, et calciner ce sel au rouge quand l'attaque est complète. On pèse ensuite le creuset : de son poids on déduit le poids du sulfate de chaux.

Il est rare qu'il suffise de quatre traitements à l'acide sulfurique, même en n'agissant que sur 4 à 5 décigrammes de spath fluor, pour que le changement en sulfate de chaux soit complet. Ce mode d'opérer est d'une exécution difficile. M. Dumas a reconnu, au contraire, que les fluorures de potassium et de sodium, qu'on peut préparer parfaitement cristallisés et purs, sont faciles à transformer en sulfates, et il a employé ces composés ; ce qui l'a conduit à vérifier l'équivalent 19 du fluor.

2° *Avec le fluorure de potassium.* Le sulfate de potasse a pour formule $K\,O, SO^3$ (49), ce qui conduit à 87 pour son équivalent, car

$$\begin{aligned} K\,O &= 39 + 8 = 47 \\ S\,O^3 &= 16 + 24 = \underline{40} \\ K\,O\,S\,O^3 &= \ldots\ldots\ldots\ 87 \end{aligned}$$

Supposons, pour plus de simplicité, qu'on ait employé 58 de fluorure, on obtiendra 87 de sulfate. Par conséquent, ces 58 renferment 39 de potassium et

$$58 - 39 = 19 \text{ de fluor.}$$

435. **Équivalent.** — 1° 19 de fluor représentent son équivalent, parce que c'est la quantité qui se comporte comme 8 d'oxygène, 35,5 de chlore, etc., vis-à-vis de 39 de potassium, de 20 de calcium, de 1 d'hydrogène, etc.

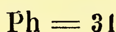
2° L'équivalent de l'acide fluorhydrique est 20 = 19 + 1.
3° L'équivalent du fluorure de potassium est 58 = 19 + 39.
4° L'équivalent » » de calcium est 39 = 19 + 20.

TROISIÈME FAMILLE.

Il existe une troisième famille de métalloïdes, composée de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

La nécessité de connaître l'air, qui intervient dans la majeure partie des réactions entre les corps, nous a contraints à faire l'étude de l'azote dès le début de ces leçons. Nous allons examiner maintenant le phosphore et l'arsenic, et nous nous conformerons à l'usage reçu en renvoyant aux métaux l'étude des propriétés de l'antimoine, cependant nous ferons sommairement ressortir les analogies qui lient ces quatre corps et qui ont conduit M. Dumas à en former une famille.

PHOSPHORE.



$$Ph = 31$$

Corps solide se présentant à deux états très-différents.
Agent combustible.

Historique. — La découverte du phosphore est due aux patientes recherches que les alchimistes poursuivaient sur toutes les matières minérales et organiques, dans le but d'opérer la transmutation des corps en or, et de trouver la pierre philosophale, c'est-à-dire un agent qui permît de prolonger indéfiniment la vie et la jeunesse.

Cette découverte a été faite, vers 1670, par Brandt, de Hambourg, qui soumettait, depuis plusieurs années, l'urine à des essais de tous genres. Elle fit une vive sensation, car on ne

connaissait aucune substance douée de la propriété de luire dans l'obscurité et de s'enflammer par le frottement. Malgré le peu de communications scientifiques qui existaient à cette époque, elle fut connue de Kunckel, chimiste allemand, qui envoya à Hambourg un de ses élèves, nommé Kraft, pour acheter le secret de cette merveilleuse préparation.

Kraft l'acheta, en effet, mais il garda le secret pour lui. Kunckel, ainsi trompé, ne perdit pas courage. Ayant appris que cette matière avait été retirée de l'urine, il étudia ce liquide et finit lui-même par en retirer le phosphore auquel on donna son nom.

Le mode d'extraction du phosphore se transmit peu à peu dans les laboratoires et Boyle en eut connaissance. Un de ses préparateurs vint en France, muni de ce secret, et proposa au gouvernement français de le lui vendre. Une commission de l'Académie des sciences se chargea de vérifier l'exactitude des faits, et parvint à isoler trois onces de phosphore après un travail long et repoussant dans lequel on évapora plusieurs muids d'urine.

Le phosphore resta un corps d'une extrême rareté et un objet de pure curiosité tant qu'il fallut recourir à ce mode de préparation. En 1769 Gahn reconnut que les os en contenaient de fortes proportions, et il fit connaître, avec Scheele, un moyen de préparation qui est à peu près celui dont on fait encore usage aujourd'hui.

436. **Propriétés physiques.** — Le phosphore ordinaire est un corps solide, incolore ou légèrement coloré en jaune. Nous verrons plus loin qu'il est susceptible de se transformer en une modification isomérique qui est rouge. Il est insipide, doué d'une faible odeur alliacée, due probablement à l'ozone qui se forme quand on l'expose à l'air. Il est assez mou pour être rayé par l'ongle. Il est très-flexible quand il est pur, surtout si la température n'est pas trop basse, des traces de soufre le rendent cassant. Sa densité est 1,83. Il fond à 44°,2 et il bout à 290°. La densité de sa vapeur est 4,32, ce qui donne $5^{gr},585$ pour le poids du litre de cette vapeur.

Le phosphore récemment préparé est translucide, il

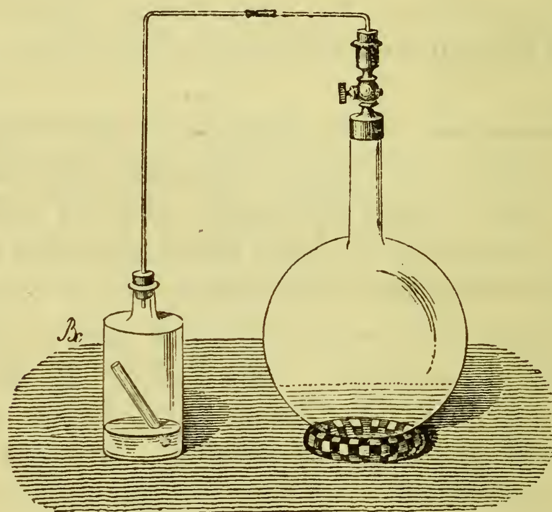
devient peu à peu opaque de la surface au centre. Cette opacité provient de ce que le phosphore perd l'état vitreux et se change en une foule de petits cristaux microscopiques qui s'enchevêtrent les uns dans les autres. Le phosphore est insoluble dans l'eau, notamment soluble dans l'éther, les essences et les huiles grasses. Son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone, et on l'obtient parfaitement cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux par l'évaporation spontanée de ce liquide. Si l'on plonge un morceau de papier dans une solution de phosphore par le sulfure de carbone et qu'on abandonne ce papier à l'air, le sulfure de carbone s'évapore et laisse du phosphore très-divisé qui prend feu et qui brûle le papier.

Phosphorescence. — Le phosphore doit son nom à la propriété dont il est doué de répandre des lueurs dans l'obscurité. De longues discussions ont été soulevées dans le but de déterminer si cette phosphorescence est nécessairement accomqagnée d'oxydation, et l'on a soutenu jusqu'à ces temps derniers qu'elle a lieu dans le vide barométrique, dans l'hydrogène et dans l'azote, et que, dans ce cas, l'espace se charge de vapeurs de phosphore, et les lueurs persistent tant qu'il n'en est pas saturé. Il paraît certain que les lueurs observées dans le vide, etc., étaient dues en réalité à la présence de petites quantités d'oxygène et que l'oxydation et la phosphorescence sont des phénomènes corrélatifs l'un de l'autre.

Il se forme dans cette oxydation un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. Cette attaque est si rapide que, lorsqu'on laisse pendant quelques instants à l'air un bâton de phosphore et qu'on le touche avec un papier de tournesol, celui-ci prend aussitôt la teinte rouge pelure d'oignon. A la lumière, il se forme des fumées blanches qui ne sont pas dues à ces acides mais à de l'azotite d'ammoniaque; le phénomène se complique encore par la production d'une petite quantité de bioxyde d'hydrogène. Les fumées et l'oxydation cessent d'avoir lieu dès que l'air renferme une petite proportion de chlore, d'acide sulfhydrique, d'hydrogène bi-

carboné, d'essence de térébenthine, d'éther, d'alcool, de sulfure de carbone, etc. Des corps analogues aux précédents, le brome, l'acide chlorhydrique, le camphre, etc., ne produisent rien de pareil.

On serait tenté de croire que l'oxydation s'activera, si l'on remplace l'air par de l'oxygène, il n'en est rien cependant. Le phosphore ne s'oxyde pas dans l'oxygène pur, à la température ordinaire, sous la pression atmosphérique, mais l'oxydation a lieu si l'on raréfie l'oxygène (*fig.* 190). L'expé-



(Fig. 190.)

rience se fait très-simplement en mettant un flacon rempli d'oxygène, et contenant un bâton de phosphore, en communication avec un ballon, muni d'un robinet, dans lequel on a fait le vide. L'oxygène perd sa transparence aussitôt qu'en ouvrant le robinet on force l'oxygène à se répandre dans un espace plus considérable.

On arriverait au même résultat en substituant à l'azote l'hydrogène, ou un autre gaz inerte. Il faut donc attribuer l'oxydation du phosphore dans l'air à ce fait que l'azote, écartant les molécules de l'oxygène, diminue la pression exercée par ce dernier gaz. Pour que cette oxydation se déclare il faut au moins trois volumes d'azote pour quatre volumes d'oxygène.

437. **Propriétés chimiques.** — Le phosphore prend feu vers

60° dans l'air, et brûle avec une flamme très-éclairante : il se forme un acide solide et fixe, l'acide phosphorique Ph O^5. La présence de certains gaz retarde cette inflammation, car elle n'a pas lieu à 100° dans un mélange à volumes égaux d'air et d'hydrogène bicarboné.

Le choc, le frottement et même le contact de deux bâtons de phosphore à l'air, déterminent souvent cette combustion à la température ordinaire, de sorte que c'est un corps très-dangereux à manier et qu'on doit toujours conserver sous l'eau. Il faut avoir soin, quand on le tient à la main, de le plonger de temps en temps dans l'eau, car la chaleur qui résulte de son oxydation à l'air suffirait pour l'enflammer, surtout s'il y avait deux bâtons de phosphore l'un auprès de l'autre.

Les brûlures qu'il produit sont très-graves, parce que l'acide phosphorique, étant très-soluble, pénètre dans les tissus et les corrode profondément. Le mieux est d'arrêter la combustion, en plongeant la partie brûlée dans de l'eau, et d'ajouter à cette eau de l'ammoniaque, ou un carbonate alcalin pour saturer l'acide phosphorique et arrêter ses ravages.

Le phosphore est non-seulement un corps très-dangereux à manier, en raison de sa facile combustibilité, mais encore il est très-vénéneux, et les ouvriers qui sont exposés à son action éprouvent souvent des phénomènes d'intoxication très-dangereux. On utilise cette propriété dans la confection d'une pâte, nommée *pâte phosphorée*, dont les rats et les souris sont très-friands.

Enfin, la vapeur de phosphore agit avec une affreuse énergie sur les os du nez et en amène rapidement la carie et la destruction.

Le phosphore prend feu dans le chlore et donne deux chlorures de phosphore : Ph Cl^3, Ph Cl^5.

Il s'enflamme également lorsqu'on le fait tomber dans du brome, et il en résulte une explosion très-vive, accompagnée d'une projection de phosphore.

Le soufre attaque violemment le phosphore vers le point de fusion du premier de ces corps.

Les solutions alcalines réagissent sur le phosphore et don-

nent de l'hydrogène phosphoré ainsi que de l'hypophosphite de potasse.

L'acide azotique attaque le phosphore avec une telle violence qu'il en résulterait une explosion si l'on employait de l'acide au maximum de concentration. Avec l'acide azotique, étendu de trois ou quatre fois son volume d'eau, la réaction marche d'une façon régulière et fournit de l'acide phosphorique.

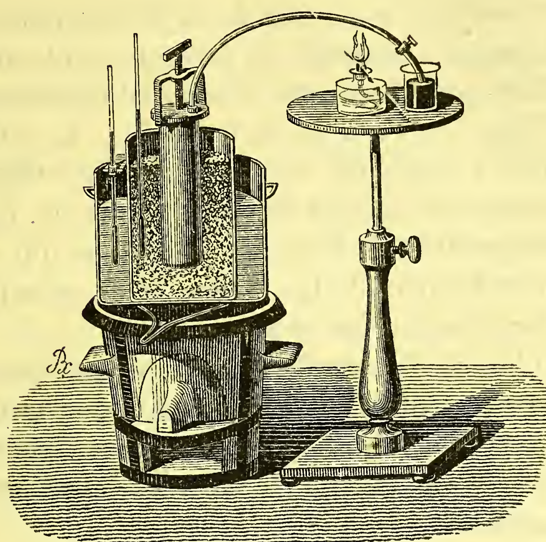
438. **Phosphore rouge.** — Nous avons manqué avec préméditation à l'ordre que nous suivons d'habitude, en laissant de côté jusqu'à ce moment l'action de la chaleur sur le phosphore.

On avait remarqué depuis longtemps que le phosphore abandonné à lui-même dans l'eau se colore peu à peu, et que la lumière n'est pas étrangère à la production du phénomène, car la teinte devient beaucoup plus vive si le flacon est exposé aux rayons solaires directs. On avait constaté d'autre part que cette substance se forme dans un grand nombre de réactions chimiques, et notamment dans la combustion imparfaite du phosphore. Cependant cette substance rouge a été longtemps considérée comme un oxyde inférieur du phosphore, malgré une expérience de Berzélius, qui avait observé qu'elle se forme dans le vide barométrique.

En 1846, Schrotter de Vienne reprit l'étude de ces phénomènes et prouva que la substance rouge est une modification allotropique du phosphore, engendrée par la lumière ou par la chaleur. La lumière ne produit cette modification qu'avec lenteur, la chaleur l'opère au contraire avec rapidité vers 240°. Ce chimiste prit un poids déterminé de phosphore, il le soumit à l'action de cette température dans le vide, dans l'azote, dans l'hydrogène, et il reconnut que la transformation s'opère complétement dans ces conditions, c'est-à-dire à l'abri de toute influence oxygénante.

Aujourd'hui, cette substance se prépare en grand, pour la fabrication des allumettes, chez MM. Coignet de Lyon.

439. **Fabrication du phosphore rouge.** — L'appareil se compose d'un vase en fonte (*fig.* 191) contenant environ 200



(Fig. 191.)

kilogrammes de phosphore; ce vase est placé dans un bain de sable qui repose lui-même dans un troisième cylindre en fonte, contenant un alliage à poids égaux de plomb et d'étain. Un thermomètre est placé dans chacun de ces bains. Par ce double moyen, on peut régler parfaitement la température.

Le phosphore étant introduit dans le vase intérieur, on ferme ce vase avec un couvercle qu'on maintient au moyen d'un étrier et d'une vis de pression. Ce couvercle est percé d'une petite ouverture dans laquelle s'engage un tube en cuivre recourbé et plongeant dans un vase renfermant du mercure. Ce tube porte un robinet dans le but d'intercepter la communication entre le mercure et le vase en fonte à la fin de l'opération, pour éviter l'absorption du mercure quand le refroidissement a lieu.

On chauffe très-lentement pour chasser l'eau, dont le phosphore est imbibé, et l'air qui est dans l'appareil, puis on élève la température jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs qui s'enflamment en traversant le mercure. On entretient la température constante tant que ces gaz se dégagent; quand ils cessent, on augmente le feu et l'on chauffe vers 220° à 240°

pendant dix jours, en ayant soin de ne pas dépasser cette température. Lorsque l'appareil est refroidi, on le débouche et l'on détache le phosphore, qui s'est considérablement durci, on le broie dans de l'eau et on le tamise. La poudre obtenue est lavée, à plusieurs reprises, avec du sulfure de carbone, puis avec une solution de soude caustique, pour enlever une certaine quantité de phosphore ordinaire qui a échappé à l'action modificatrice de la chaleur. Il ne reste plus qu'à le laver avec beaucoup d'eau et à le sécher.

On peut obtenir du phosphore rouge cristallisé en ajoutant du phosphore amorphe à du plomb fondu, et en traitant la matière obtenue après refroidissement par de l'acide azotique étendu, le plomb se dissout et laisse des cristaux rhomboédriques dephosphore.

440. **Comparaison des propriétés du phosphore ordinaire et du phosphore rouge.** — Pour éviter des répétitions, nous résumerons dans le tableau suivant les caractères comparés de ces deux modifications.

Phosphore ordinaire, incolore.	*Phosphore rouge, modifié par la chaleur.*
Très-soluble dans le sulfure de carbone.	Insoluble dans ce liquide.
Cristallisé dans le premier système.	Amorphe.
Densité, 1,83.	Densité, 1,96.
Chaleur spécifique, 0,188.	Chaleur spécifique, 0,169.
Odorant à l'air.	Sans odeur.
Phosphorescent.	Ne produit aucune lueur dans l'obscurité.
Fond à 44°,2.	Ne fond pas.
Bout à 290°.	Ne bout pas; se transforme par la chaleur en phosphore ordinaire.
S'oxyde avec rapidité dans l'air humide.	S'y oxyde très lentement, soit directement, soit en passant d'abord à l'état de phosphore ordinaire. Un papier bleu de tournesol, sur lequel on abandonne du phosphore amorphe, ne tarde pas à rougir.
Prend feu vers 60°.	Ne prend feu qu'à la température de sa transformation.

Phosphore ordinaire, incolore.	*Phosphore rouge, modifié par la chaleur.*
Se combine avec explosion au soufre.	S'y combine lentement vers 240°.
Est attaqué par les solutions alcalines faibles.	N'est pas attaqué par elles.
Est attaqué par l'acide azotique, très-étendu.	N'est pas attaqué par l'acide azotique faible.
Très-vénéneux.	Sans aucune action toxique. (*MM. L. Orfila et Rigout.*)

Lorsque l'agent qui intervient sur ces deux variétés de phosphore est très-énergique, comme le chlore, le brome, on ne remarque pas une très-grande différence d'action : ainsi, du phosphore amorphe, réduit en poudre et récemment lavé avec du sulfure de carbone, s'enflamme dans le chlore et dans le brome. Il est vrai de dire que dans ce cas l'état pulvérulent active peut-être l'action, cependant on ne réussit pas mieux avec des fragments de phosphore rouge, parce qu'on ne peut pas les débarrasser complétement de phosphore ordinaire.

Il ne faut pas oublier qu'il n'y a de différence que dans la rapidité de l'action : une fois que l'attaque a lieu, le phosphore rouge donne naissance aux mêmes produits que le phosphore ordinaire. Nous avons vu tout le parti qu'on tire de cette inertie pour produire des réactions qu'il est dangereux de tenter avec le phosphore ordinaire par suite de ses affinités violentes, pour obtenir, par exemple, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique.

La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge sous l'influence de la chaleur, et la transformation inverse, qui tend à s'opérer à la température ordinaire, semblent montrer que ces deux états du phosphore tiennent à une quantité de chaleur latente différente, comme les divers états du soufre.

441. **Équivalent du phosphore en poids et en volumes.** — L'équivalent du phosphore est 31, parce que 31 de phosphore remplacent 14 d'azote, vis-à-vis de 3 d'hydrogène, pour former le phosphure d'hydrogène gazeux analogue à l'ammo-

niaque, et vis-à-vis de 40 d'oxygène pour former l'acide métaphosphorique correspondant à l'acide azotique par sa formule et sa basicité.

Le nombre 31 jouit de la propriété d'exprimer, de la manière la plus simple, la composition de toutes les combinaisons du phosphore (62).

L'équivalent du phosphore ne représente que 1 volume de vapeur, tandis que celui de l'azote représente 2 volumes. En effet, c'est 1 volume de vapeur de phosphore qui s'unit à 3 volumes d'hydrogène dans $Ph\ H^3$, tandis que 3 volumes d'hydrogène sont combinés à 2 volumes d'azote dans $Az\ H^3$.

C'est une anomalie que les autres familles de métalloïdes ne nous ont pas présentée, car,

d'une part, O, 6, S, Se... = 1^v
et d'autre part, Cl, Br, I....... = 2^v

On a déterminé cet équivalent, soit en brûlant du phosphore rouge dans l'oxygène (*Schrotter*) (460), soit en décomposant par l'eau le trichlorure de phosphore et en dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent (479). Ces deux procédés sont très-rigoureux (*Pelouze, M. Dumas*).

État naturel. — Le phosphore est très-répandu, dans le règne minéral, à l'état de phosphates et notamment à l'état de phosphate calcaire (797).

Ce phosphate de chaux étant soluble dans les acides pénètre dans les végétaux à la faveur de l'acide carbonique dissous dans les eaux et il est fort rare de ne pas rencontrer de phosphates dans la cendre d'une espèce végétale. Aussi, un bon engrais doit contenir, outre l'azote, une certaine quantité de phosphates, et il faut certainement attribuer en grande partie l'efficacité du guano et des os aux phosphates qu'ils renferment.

Ces phosphates pénètrent chez les animaux au moyen de l'eau et des aliments. Les nerfs, les matières albuminoïdes, la substance cérébrale, les os contiennent du phosphore.

442. **Fabrication du phosphore.** — Les os renferment, outre la partie minérale qui contient le phosphore, une par-

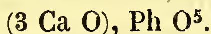
tie organique qui représente environ 34 pour 100 de leur poids. On s'en débarrasse en calcinant les os à l'air, ce qui fournit une masse blanche, conservant la forme primitive de l'os soumis à la calcination; cette partie minérale renferme 80 pour 100 de phosphate de chaux et 15 à 17 pour 100 de carbonate de chaux.

On pulvérise et on tamise ces os, puis on les soumet à l'action d'un acide énergique, l'acide sulfurique. Dans les arts, on se sert de grandes cuves en bois doublées de plomb; on y introduit 100 litres d'eau et 20 litres d'acide sulfurique à 52°, tel qu'il sort des chambres de plomb, et l'on y délaye peu à peu 80 kilogrammes de poudre d'os. Il se produit un vif dégagement d'acide carbonique provenant de la destruction du carbonate de chaux dont toute la chaux se change en sulfate. L'acide phosphorique, n'étant pas volatil comme l'acide carbonique, n'est pas chassé de sa combinaison avec la chaux. Il s'opère un partage de cette base entre les deux acides, partage duquel il résulte du sulfate de chaux et un phosphate de chaux qui, au lieu de renfermer trois équivalents de chaux comme le premier, n'en contient plus qu'un seul. C'est en raison de cette soustraction de deux équivalents de base qu'on a appelé le premier de ces sels le phosphate *basique* de chaux et le second le phosphate *acide* de chaux. Hâtons-nous d'ajouter que si le phosphate primitif, $3\,CaO, PhO^5$, a perdu deux équivalents de chaux, il a gagné deux équivalents d'eau, et qu'en définitive, le sel obtenu n'est ni plus ni moins basique que le premier; il renferme, comme celui-ci, trois équivalents de base, dont deux sont de l'eau de telle sorte que la formule rationnelle de ce sel,



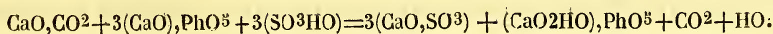
$$(CaO, 2\,HO), PhO^5,$$

est comparable à celle du premier,



$$(3\,CaO), PhO^5.$$

L'égalité suivante rend compte de l'ensemble de la réaction :

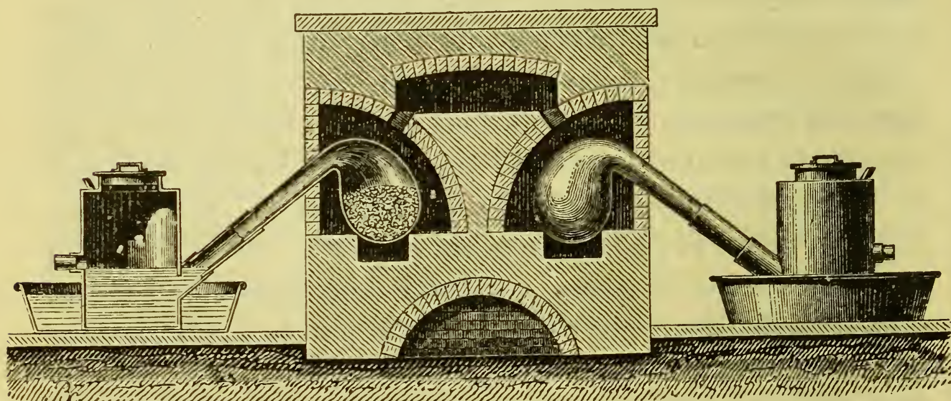


$$CaO,CO^2+3(CaO),PhO^5+3(SO^3HO)=3(CaO,SO^3)+(CaO2HO),PhO^5+CO^2+HO.$$

Le sulfate de chaux (*plâtre*), qui est très-peu soluble, se dépose en grande partie dans la cuve, tandis que le phosphate reste en dissolution. Au bout de vingt-quatre heures de contact on décante la liqueur, on lave le plâtre, on extrait par compression le liquide qui reste interposé entre les particules et l'on évapore cette liqueur dans des chaudières en plomb, en ayant soin de la débarrasser, de temps en temps, par décantation ou par filtration, de la portion du sulfate de chaux qui s'était dissoute dans l'eau et qui se dépose à mesure que l'évaporation a lieu.

Quand la liqueur est devenue sirupeuse, on la décante dans une bassine de fonte, on y ajoute 20 pour 100 de son poids de poussier de charbon, et l'on calcine le mélange au rouge sombre pour en chasser la majeure partie de l'eau.

On l'introduit aussitôt dans des cornues en terre réfractaire qui sont placées, au nombre de huit ou dix, sur deux rangs dans un même fourneau (*fig.* 192).



(Fig. 192.)

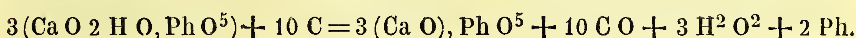
Le col de chaque cornue est luté dans une allonge en cuivre qui pénètre elle-même dans un récipient du même métal. Ce récipient contient de l'eau jusqu'à la hauteur où arrive l'allonge, et, pour que l'eau qui se dégage de la cornue ne vienne pas élever le niveau, ce vase est muni d'une ouverture latérale qui fait l'office de trop plein. La paroi supérieure du récipient porte également un tube étroit par lequel s'échappent les gaz, et une large ouverture, fermée pendant

l'opération, par laquelle on enlève le phosphore condensé dans le fond du récipient.

On porte lentement les cornues au rouge, et l'on entretient cette température tant qu'il se dégage du gaz.

Pour se rendre compte de ce qui se passe dans cette partie de l'opération, il faut se rappeler que le phosphate acide de chaux contient de l'eau. Comme elle existe à l'état de combinaison dans le sel, elle ne se dégage qu'au rouge, et trouvant du charbon, elle fournit de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Bientôt la température devient suffisante pour que l'acide phosphorique soit attaqué aussi par le charbon : il en résulte du phosphore qui distille, et qui se condense dans le récipient, à l'exception d'une faible partie, qui s'unit à l'hydrogène naissant pour former du phosphure d'hydrogène. Ce gaz brûle à l'extrémité du tube de dégagement, et il enflamme l'oxyde de carbone qui résulte de l'action du charbon sur l'acide phosphorique à cette température élevée.

Tout l'acide phosphorique n'est pas détruit par le charbon. Un tiers reste uni à la chaux, de sorte qu'il se passe la réaction suivante :



$$3(\mathrm{CaO\ 2\ HO, PhO^5}) + 10\ \mathrm{C} = 3\ (\mathrm{CaO}), \mathrm{PhO^5} + 10\ \mathrm{CO} + 3\ \mathrm{H^2O^2} + 2\ \mathrm{Ph}.$$

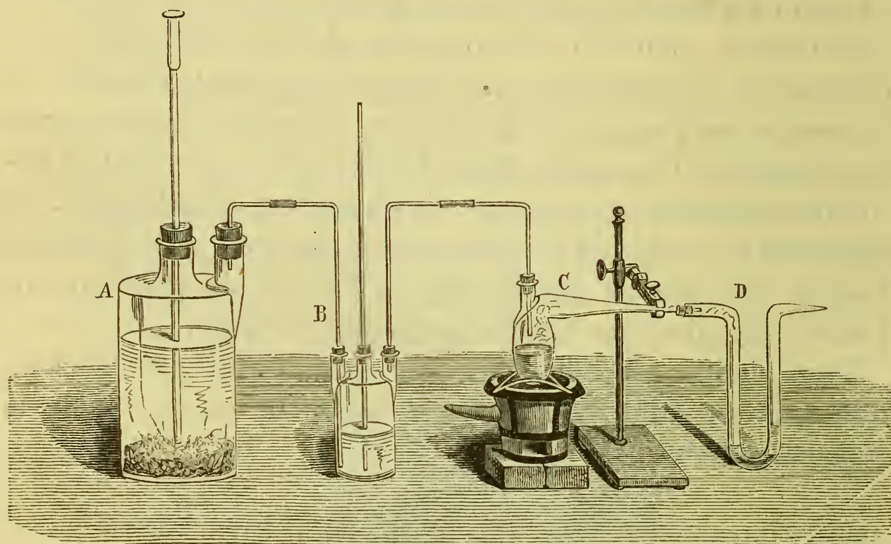
Le phosphore retiré du récipient est coloré et mêlé à des matières étrangères. On le purifie en le filtrant dans une caisse pleine d'eau chaude, à travers une couche de noir animal reposant sur une plaque percée de trous, puis à travers une peau de chamois, qui retient les matières étrangères que l'eau n'a pas fondues comme le phosphore.

Pour obtenir le phosphore sous la forme de bâtons, on le fond dans de l'eau tiède, et on l'aspire dans un tube en verre légèrement conique. L'aspiration se fait souvent au moyen de la bouche ; l'opération est sans danger, si l'on y prête attention, parce que le phosphore est toujours séparé de la bouche par une colonne d'eau assez haute. Cependant il est plus prudent de lier, à l'extrémité du tube, une boule creuse de caoutchouc, qu'on comprime d'abord avec la main, puis

qu'on laisse revenir à son volume primitif, ce qui détermine l'ascension du phosphore dans le tube.

On bouche alors, avec le doigt, l'ouverture inférieure du tube, et on le plonge dans l'eau froide : le phosphore se solidifie aussitôt, et se détache par un léger choc, en raison de la forme conique du tube.

Quand on a besoin de phosphore parfaitement pur, on le distille dans un courant d'hydrogène (*fig.* 193).



(Fig. 193.)

A, flacon producteur d'hydrogène.

B, flacon laveur.

C, cornue contenant le phosphore.

D, tube en U où le phosphore se condense sous une couche d'eau.

443. **Usages du phosphore.** — Le phosphore ordinaire, qui valait, il y a un siècle, plus que son poids d'or, coûte aujourd'hui 7 à 8 fr. le kilogramme.

La France en produit plus de 60,000 kilogrammes par an, et en consomme à peu près 38,000 kilogrammes, qui sont presque entièrement employés à la fabrication des allumettes. Le reste sert à la préparation de l'acide phosphorique, des phosphates, des phosphures, de la pâte phosphorée, et de quelques autres produits de laboratoire.

Dans l'origine, une allumette chimique se composait d'un morceau de bois imprégné de soufre à l'une de ses extrémités. On pressait légèrement la partie soufrée dans un petit tube en verre ou en métal au fond duquel était un fragment de phosphore. La pression détachait une parcelle de phosphore qu'on enflammait par une friction un peu vive sur un morceau de liége, de bois, etc. Le phosphore allumait le soufre, et le soufre mettait le feu au bois.

Ce procédé était peu commode, car il fallait avoir, outre la boîte à allumettes, une petite bouteille contenant le phosphore, et celui-ci se mouillait rapidement au contact de l'air humide et cessait d'agir. Enfin, ce morceau de phosphore pouvait se détacher du tube et causer des empoisonnements, des incendies, ou du moins des brûlures.

On eut alors l'idée de déposer d'avance, à l'extrémité du bois soufré, la parcelle de phosphore destinée à produire l'inflammation, et l'on atteignit ce résultat au moyen d'une solution chaude et épaisse de gomme dans laquelle on mettait du phosphore et du chlorate de potasse. Le phosphore fondait dans la solution de gomme, et y restait en suspension par suite de la viscosité du liquide. Le chlorate se dissolvait et se trouvait ainsi disséminé dans toute la masse et en contact avec le phosphore.

Quand ce mélange était rendu homogène par l'agitation, on y plongeait les allumettes soufrées, et il se déposait sur le soufre une petite quantité de phosphore et de chlorate. Une fois que cette pâte était sèche, il suffisait de frotter légèrement l'allumette pour qu'elle prît feu, seulement l'oxydation était si brusque qu'elle s'accompagnait d'une vive déflagration et souvent d'une projection de matière. Pour éviter cet inconvénient, on remplaça le chlorate par le nitrate, et on eut alors des allumettes qu'on vendait sous le nom d'*allumettes sans bruit et sans éclat*.

Plus tard, on reconnut que le phosphore était assez combustible pour brûler aux dépens de l'oxygène de l'air, et que le nitrate de potasse était lui-même inutile, de telle sorte qu'aujourd'hui l'on fait usage de pâtes ainsi composées :

Pâte à la colle.		*Pâte à la gomme.*	
Phosphore......	2,5	Phosphore......	2,5
Colle forte......	2,0	Gomme.........	2,5
Eau............	4,5	Eau	3,0
Sable fin........	2,0	Sable fin	2,0
Ocre rouge......	0,5	Ocre rouge.....	0,5
Vermillon.......	0,1	Vermillon......	0,1

(Traité de Pelouze et Fremy.)

L'ocre et le vermillon servent simplement à donner de la couleur à la pâte, le sable a pour but d'augmenter le choc en raison de sa dureté.

On commence par fondre la colle ou la gomme dans une chaudière en cuivre, chauffée au bain-marie. Quand la dissolution est à une température voisine de 100°, on y jette le phosphore qui fond aussitôt. On agite avec une spatule en bois afin d'émulsionner le phosphore, puis on incorpore les autres matières en tenant le vase à une température de 35° environ.

Pour déposer cette pâte au bout de l'allumette, on étale la masse, à l'aide d'une règle, dans une auge en cuivre à fond plat, peu profonde, puis on dessèche les allumettes dans un séchoir chauffé par de la vapeur d'eau ou par l'eau bouillante circulant dans des tuyaux.

Le soufre, qui est plus combustible que le bois, prend feu au contact du phosphore enflammé. Le bois est porté au rouge avant que la combustion du soufre soit terminée, et comme ce dernier corps produit un acide gazeux, l'acide sulfureux, l'oxygène de l'air pénètre sur le bois et entretient sa combustion.

Ces allumettes doivent au soufre qu'elles contiennent l'odeur désagréable et suffocante qu'elles produisent en brûlant. On en fabrique aujourd'hui dans lesquelles on remplace le soufre par de l'acide stéarique. Ce corps gras brûle en dégageant de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, mais comme il n'est pas assez combustible, on y ajoute un peu de chlorate de potasse. Les allumettes au phosphore ordinaire ont trois inconvénients graves : elles produisent fréquemment des incen-

dies en raison de leur facile inflammabilité; elles sont souvent la cause d'empoisonnements, enfin leur fabrication est très-dangereuse, parce que les ouvriers, qui sont exposés sans cesse aux vapeurs de phosphore, éprouvent souvent une carie et une nécrose complète de l'os maxillaire supérieur.

On évite ces dangers en remplaçant le phosphore ordinaire par le phosphore rouge, qui est beaucoup moins combustible et qui n'est nullement vénéneux. On les fabrique ainsi :

L'allumette soufrée est plongée dans un mélange de

Chlorate de potasse........	6,
Sulfure d'antimoine........	3,
Colle forte.	1.

L'inflammation n'a lieu que si l'on frotte l'allumette sur un morceau de bois ou de carton recouvert d'un mélange de

Phosphore amorphe..........	10,
Peroxyde de manganèse.......	8,
Verre pilé....................	10,
Colle........................	10.

Il faut donc avoir l'allumette et la plaque pour obtenir du feu, et la plaque peut être suspendue à une muraille hors de la portée des enfants. Malheureusement, le phosphore amorphe se mouille par suite d'une formation d'acide phosphorique, et la plaque se trouve mise au bout d'un certain temps hors d'usage.

Ces allumettes sont obligatoires, en France, dans certains établissements publics. Elles commencent à se répandre chez les particuliers; cependant la routine, leur prix un peu élevé, et l'ennui qu'on éprouve de recourir à la plaque recouverte de phosphore rouge, au lieu de frotter l'allumette sur le premier corps rugueux qu'on trouve à sa disposition, retardent ou arrêtent leur emploi d'une manière générale.

On a vendu, à Paris, des allumettes sans phosphore, qui sont formées par une pâte contenant du chlorate de potasse et du sulfure d'antimoine. Elles prennent feu quand on les frotte sur un carton imprégné de ce même mélange, et elles s'enflamment même sur du verre si l'on a exagéré dans la

pâte la quantité du corps oxydant. Le principe sur lequel repose l'inflammation de ces allumettes est la combustion vive qu'éprouve le sulfure d'antimoine lorsqu'on le soumet à un choc un peu brusque, en présence d'un corps très-oxygéné, comme le chlorate de potasse.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

Le phosphore forme avec l'oxygène trois composés définis :

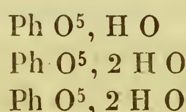
1° L'acide phosphorique, PhO^5, qui prend naissance quand le phosphore est enflammé dans l'oxygène ou dans l'air ;

2° L'acide phosphoreux, PhO^3HO, qui s'obtient, mélangé au précédent, quand le phosphore est abandonné dans l'air humide ;

3° L'acide hypophosphoreux, $Ph\,O\,2HO$, qu'on prépare par l'action du phosphore sur les solutions alcalines.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

On connaît, outre l'acide anhydre PhO^5, trois hydrates très-importants, dont les formules sont :



$$Ph\,O^5, H\,O$$
$$Ph\,O^5, 2\,H\,O$$
$$Ph\,O^5, 2\,H\,O$$

ACIDE ANHYDRE.

Ph	=	43,66....	31
O^5	=	56,34....	40
$Ph\,O^5$	=	100,00....	71

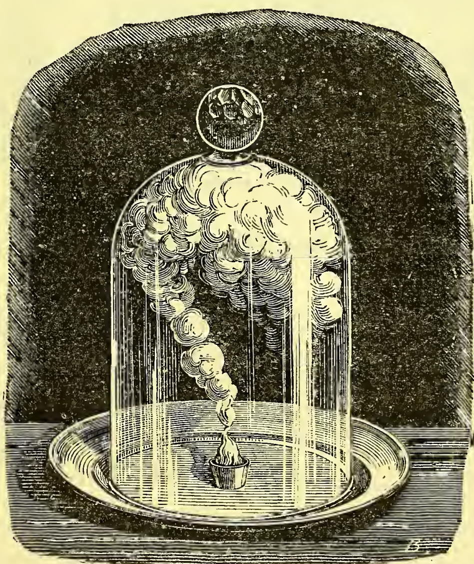
444. **Propriétés.** — C'est un corps solide, fixe, se présentant sous forme de flocons blancs semblables à la neige. Sa propriété essentielle est son avidité pour l'eau : il tombe rapidement en *déliquium* lorsqu'on l'abandonne à l'air, et il occasionne, quand il touche l'eau, le sifflement aigu qu'y produirait un fer rouge. Une fois qu'il est hydraté, on ne peut lui enlever par la chaleur l'eau à laquelle il s'est combiné.

L'acide phosphorique n'est pas un acide tant qu'il n'a pas fixé les éléments de l'eau, car il ne donne pas de phosphates quand on le met en contact avec les bases anhydres. Au contraire, ces sels se forment instantanément si l'eau intervient, ou si l'on substitue les bases hydratées aux bases anhydres. Ces solutions communiquent à la teinture de tournesol le rouge pelure d'oignon qui est l'indice des acides forts.

M. Dumas a tiré parti de ce corps pour dessécher, d'une façon parfaite, l'hydrogène dont il se servait pour déterminer la composition de l'eau par la synthèse, et pour accomplir, en chimie organique, des déshydratations énergiques. Depuis cette époque, les chimistes en font usage pour des réactions de cet ordre.

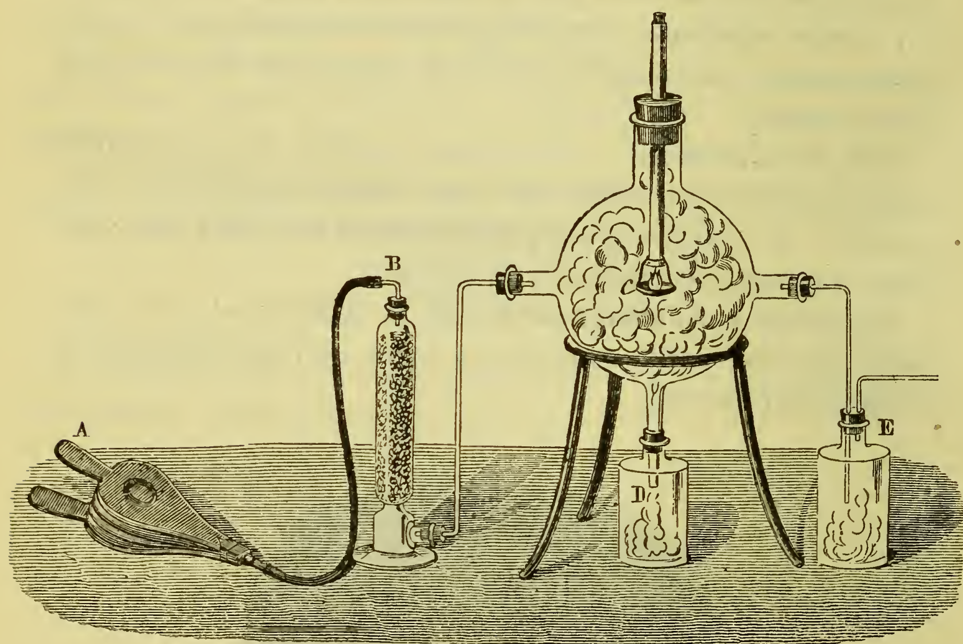
445. **Préparation.** — On donne une idée de sa formation en brûlant du phosphore sous une cloche reposant sur une assiette, et remplie d'air préalablement desséché par quelques fragments de chlorure de calcium.

On enlève la soucoupe contenant le chlorure et on la remplace par une petite coupelle en terre où l'on enflamme du phosphore (*fig.* 194).



(Fig. 194.)

Le phosphore continue à brûler tant qu'il rencontre une quantité d'oxygène suffisante, et il en résulte une épaisse fumée, formée de flocons d'acide phosphorique en suspension dans l'air. Ces flocons se condensent peu à peu sur les parois du vase et sur l'assiette, et l'on peut constater, en y faisant tomber quelques gouttes d'eau, toute l'affinité qu'ils possèdent pour ce liquide. Quand on veut préparer cet acide en quantités notables, on a recours à l'appareil de Lalande, qui est basé sur le même principe (*fig.* 195).



(Fig. 195.)

A, soufflet au moyen duquel on injecte de temps en temps de l'air dans l'appareil.

L'air se desséche dans l'éprouvette B. Il réagit dans le ballon C sur le phosphore porté au rouge dans le petit creuset en terre qui est suspendu, par le moyen d'un fil de fer, à l'extrémité d'un tube de porcelaine.

L'acide phosphorique se condense dans les deux flacons D et E.

L'appareil étant complétement sec, on commence l'opération en faisant tomber, par le tube de porcelaine, un

fragment de phosphore dans le creuset, puis on enflamme ce phosphore avec une longue tige de fer dont l'extrémité est portée au rouge, et l'on bouche le tube. On conçoit que l'opération marchera d'une façon continue si l'on a soin de souffler, de temps à l'autre, de l'air dans le ballon, et de remplacer le phosphore au fur à mesure de sa consommation. Chaque fragment de phosphore prend feu, en pénétrant dans le creuset, parce que ce vase est échauffé par la combustion du phosphore.

HYDRATES D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

446. Nous avons insisté sur la différence essentielle qui existe entre l'acide azotique et l'acide sulfurique. Le premier ne forme avec les bases qu'un seul sel, MO,AzO^5, tandis que le second peut en fournir deux, ce qui conduit à doubler sa formule. On a donc :

Acide sulfurique..............	$2HO, S^2O^6$,
Sulfates *dits* bisulfates........	$(MOHO), S^2O^6$,
Sulfates *dits* sulfates neutres...	$(MOHO), S^2O^6$,

Si cette bibasicité de l'acide sulfurique, qui n'est plus mise en doute par les chimistes, n'est pas un fait dont on tienne compte dans l'enseignement, il n'en est pas de même pour l'acide phosphorique, grâce aux travaux de M. Graham.

447. L'acide phosphorique anhydre est susceptible de fournir trois hydrates, plus différents les uns des autres que l'acide azotique ne diffère de l'acide chlorique, car ces deux derniers acides sont monobasiques, tandis que les hydrates d'acide phosphorique constituent trois acides doués d'une basicité différente.

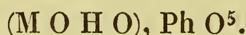
448. Le premier, PhO^5HO, ne donne avec une base, MO, qu'un seul sel, MO, PhO^5. Il est donc analogue à l'acide azotique : on lui donne le nom d'acide *métaphosphorique.*

449. Le second, $PhO^5 2HO$, fournit avec un excès d'une base MO des sels qui renferment une quantité de base double de celle que contiennent les métaphosphates, et dont la formule générale est :



$$2\,MO,\ PhO^5.$$

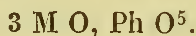
Si la base est en quantité insuffisante, un équivalent d'eau peut prendre la place d'un des deux équivalents de base, et l'on obtient des sels dont la formule est :



$$(MO\,HO),\ PhO^5.$$

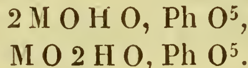
Cet acide bibasique, comme l'acide sulfurique et l'acide sulfureux, se nomme l'acide *pyrophosphorique.*

450. Le troisième, $PhO^5, 3HO$, donne en présence d'un excès de base des sels qui renferment trois fois plus de base que les premiers, et dont la formule est :



$$3\,MO,\ PhO^5.$$

Si la base est en quantité insuffisante, cet acide fournit deux autres sels, dans lesquels un ou deux équivalents de base sont remplacés par un ou deux équivalents d'eau et qui ont pour formules :

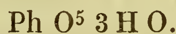


$$2\,MO\,HO,\ PhO^5,$$
$$MO\,2\,HO,\ PhO^5.$$

Cet acide est donc tribasique. On le désigne quelquefois sous le nom d'acide *paraphosphorique*, et plus souvent sous celui d'acide phosphorique ordinaire parce que les deux hydrates précédents finissent toujours par le former, quand ils sont abandonnés en présence de l'eau et des bases.

L'étude de la chimie organique offre plusieurs exemples d'acides tribasiques. L'un des plus importants constitue le principe acide du citron, l'acide citrique.

ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE.

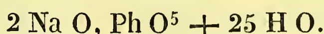


$$PhO^5\,3\,HO.$$

451. **Cet acide est tribasique.** — Nous avons vu (442) que le phosphate de chaux des os, $3(CaO)\,PhO^5$, traité par l'acide sulfurique se change en un autre phosphate $(CaO\,2\,HO)$, PhO^5, qui ne renferme plus qu'un équivalent de chaux, mais

dans lequel les deux autres équivalents de chaux ont été remplacés par deux équivalents d'eau.

Lorsqu'on traite ce sel par du carbonate de soude, il se forme un précipité qui contient toute la chaux, et une liqueur qui renferme un sel dont la formule brute est :



$$2\,NaO, PhO^5 + 25\,HO.$$

Sa formule rationnelle est :



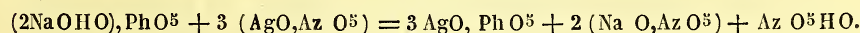
$$2\,(NaO)\,HO, PhO^5 + 24\,HO,$$

car ce sel, porté à une température un peu supérieure à 100°, perd 24 équivalents d'eau seulement, tandis que le dernier reste fixé aux autres éléments. On peut même chauffer à 200° sans que le dernier équivalent d'eau s'échappe; il faut donc admettre qu'il y a dans ce corps un équivalent d'eau plus fortement retenu que les autres.

Comme le sel desséché $(2\,NaO\,HO)$, PhO^5, mis en présence de l'eau, en fixe de nouveau 24 équivalents et reforme des cristaux identiques à ceux qu'on avait avant la dessiccation, on admet que ces 24 équivalents sont de l'eau de *cristallisation.*

Si l'on porte au rouge le composé $(2\,NaO\,HO)$, PhO^5, l'équivalent d'eau est chassé, mais comme on ne reproduit plus le sel initial lorsqu'on met ce corps anhydre au contact de l'eau, on considère cette eau comme faisant partie du sel, et l'on dit que c'est de l'eau de *constitution,* de l'eau *basique.*

Cette manière de voir est confirmée par la réaction du phosphate $(2NaO\,HO)$, $PhO^5 + 24\,HO$, sur le nitrate d'argent, car l'oxyde d'argent remplace non-seulement la soude, mais encore cet équivalent d'eau, ainsi que le montre l'égalité suivante :



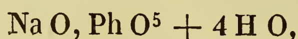
$$(2NaOHO), PhO^5 + 3\,(AgO, AzO^5) = 3\,AgO, PhO^5 + 2\,(NaO, AzO^5) + AzO^5HO.$$

Le phosphate d'argent se précipite sous forme d'une poudre jaune.

La liqueur, qui était alcaline au papier de tournesol avant la réaction, devient fortement acide, parce qu'il s'est formé, outre deux équivalents d'azotate de soude, qui sont neutres, un équivalent d'azotate d'eau (*acide azotique*).

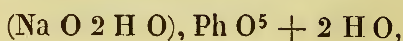
452. Si l'on ajoute un excès d'acide phosphorique au sel

précédent, on obtient, par la concentration de la liqueur, un second phosphate dont la formule brute est :



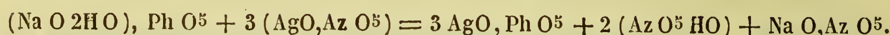
$$\mathrm{Na\,O, Ph\,O^5 + 4\,H\,O},$$

et dont la formule rationnelle est :



$$\mathrm{(Na\,O\,2\,H\,O), Ph\,O^5 + 2\,H\,O},$$

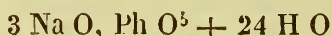
car, si on traite par le nitrate d'argent, il se passe la réaction suivante :



$$\mathrm{(Na\,O\,2H\,O), Ph\,O^5 + 3\,(AgO, Az\,O^5) = 3\,AgO, Ph\,O^5 + 2\,(Az\,O^5\,HO) + Na\,O, Az\,O^5}.$$

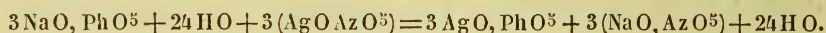
Le même phosphate jaune se précipite, et la liqueur se trouve encore plus acide que dans le cas précédent, parce qu'il y a deux équivalents d'acide azotique mis en liberté.

453. Si l'on traite, au contraire, la dissolution du premier phosphate $\mathrm{(2\,Na\,O\,H\,O), Ph\,O^5 + 24\,H\,O}$, par du carbonate de soude, on obtient des cristaux qui se représentent par la formule :



$$\mathrm{3\,Na\,O, Ph\,O^5 + 24\,H\,O}$$

Ce sel ne contient pas d'eau de constitution, car, traité par l'azotate d'argent, il fournit la réaction suivante :



$$\mathrm{3\,Na\,O, Ph\,O^5 + 24\,H\,O + 3\,(Ag\,O\,Az\,O^5) = 3\,Ag\,O, Ph\,O^5 + 3\,(Na\,O, Az\,O^5) + 24\,H\,O}.$$

La liqueur, qui était alcaline avant l'expérience, ne devient pas acide. Elle est parfaitement neutre parce qu'elle ne contient que de l'azotate de soude.

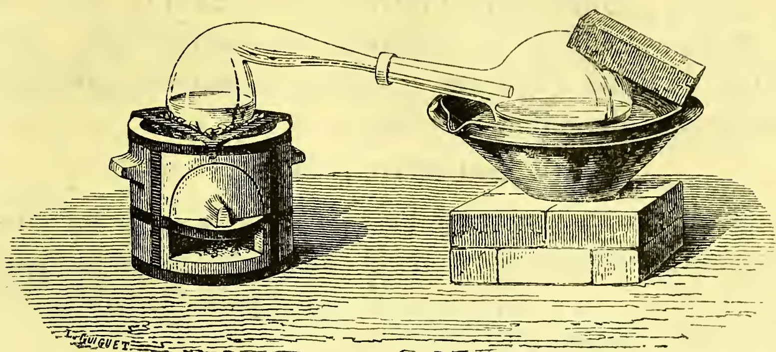
Ces réactions montrent donc :

1° Que ces trois sels renferment le même acide phosphorique,

2° Que cet acide phosphorique s'unit à 3 équivalents de base,

3° Que l'eau est susceptible de remplacer les bases proprement dites vis-à-vis des acides, et par suite qu'elle est *basique*, dans ces circonstances.

454. **Préparation de l'acide phosphorique ordinaire.** — Pour préparer l'acide phosphorique ordinaire, on place, dans une cornue en verre, 1 partie de phosphore et 15 parties environ d'acide azotique du commerce, étendu de la moitié de son volume d'eau, et l'on chauffe après avoir adapté, sans l'aide d'un bouchon, un récipient à la cornue (*fig.* 196).



(Fig. 196.

Il se produit des vapeurs rutilantes, dues à ce que l'acide azotique cède une partie de son oxygène au phosphore. Si le phosphore n'est pas complétement attaqué quand la majeure partie de l'eau et de l'acide ont distillé, on laisse refroidir la cornue, et l'on y verse ce qui a distillé, en ajoutant un peu d'acide azotique : c'est ce qu'on appelle *cohober*. On chauffe de nouveau, jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu.

A ce moment, on décante le liquide de la cornue dans une capsule de platine et on le concentre pour chasser l'acide azotique et l'eau. Quand il a été amené à consistance sirupeuse, on l'abandonne sous une cloche avec de l'acide sulfurique, et l'on obtient, avec le temps, des cristaux déliquescents qui ont pour composition $PhO^5 3HO$.

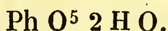
On produit encore cet acide en traitant le perchlorure de phosphore par l'eau. Ce chlorure disparaît immédiatement en réagissant sur les éléments de l'eau, comme le montre l'égalité :



$$PhCl^5 + 8HO = PhO^5 3HO + 5HCl.$$

On chasse l'acide chlorhydrique formé en concentrant la liqueur par l'action de la chaleur.

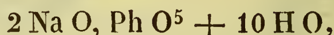
ACIDE PYROPHOSPHORIQUE.



$$PhO^5 2HO.$$

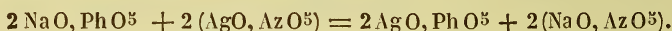
455. **Cet acide est bibasique.** — Si l'on calcine au rouge le

phosphate primitif, $2\,NaO\,HO, PhO^5 + 24\,HO$, ce sel perd ses 25 équivalents d'eau et fournit un composé qui, mis au contact de l'eau, s'hydrate et donne un nouveau phosphate dont la formule rationnelle est :



$$2\,NaO, PhO^5 + 10\,HO,$$

car si on le dissout dans l'eau et qu'on y verse du nitrate d'argent, on obtient, au lieu du phosphate tribasique jaune, $3\,AgO, PhO^5$, un précipité blanc, qui a pour formule $2\,AgO, PhO^5$. La réaction est la suivante :



$$2\,NaO, PhO^5 + 2\,(AgO, AzO^5) = 2\,AgO, PhO^5 + 2\,(NaO, AzO^5).$$

La liqueur, alcaline avant l'expérience, se trouve neutre après la réaction, parce qu'elle ne contient que de l'azotate de soude.

Si l'on ajoute un excès d'acide phosphorique à la dissolution du sel précédent, on obtient, par évaporation de la liqueur, des cristaux qui ont pour formule brute :



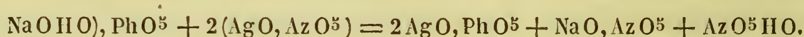
$$NaO\,PhO^5 + HO,$$

et dont la formule rationnelle est :



$$(NaO\,HO), PhO^5,$$

car il fournit, avec l'azotate d'argent, le même phosphate d'argent que le sel précédent, et un équivalent d'acide azotique libre :



$$NaO\,HO), PhO^5 + 2\,(AgO, AzO^5) = 2\,AgO, PhO^5 + NaO, AzO^5 + AzO^5HO.$$

La liqueur devient fortement acide.

456. **Préparation de l'acide pyrophosphorique.** — Pour préparer cet acide on traite un des deux phosphates de soude, dont on vient de parler, par un sel de plomb dissous. Il se forme un précipité de pyrophosphate de plomb, $2\,PbO, PhO^5$, qu'on lave avec soin.

On met ce sel en suspension dans de l'eau, et l'on y dirige un courant d'acide sulfhydrique, qui précipite le plomb à l'état de sulfure et qui fournit une dissolution d'acide pyrophosphorique :



$$2\,PbO, PhO^5 + 2\,HS = 2\,PbS + 2\,HO, PhO^5.$$

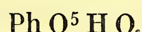
On filtre pour séparer le sulfure de plomb et l'on abandonne la liqueur, pendant une heure ou deux, dans un vase plat, dans une assiette par exemple, pour que l'acide sulfhydrique en excès s'échappe.

M. Peligot a obtenu, par l'évaporation de cette liqueur à une basse température, des cristaux dont la formule est $PhO^5\,2\,HO$.

On obtient encore cet hydrate en chauffant pendant deux à trois heures de l'acide phosphorique ordinaire dans 210° et 215°.

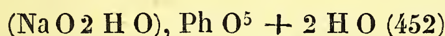
Cet hydrate est fort peu stable. Calciné, il fournit l'acide métaphosphorique $PhO^5\,HO$. Abandonné au contact de l'eau et des bases, il se transforme rapidement en acide phosphorique ordinaire, $PhO^5\,HO$.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.



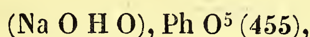
$$PhO^5\,HO.$$

457. **Il est monobasique.** — Si l'on calcine le phosphate



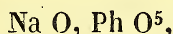
$$(NaO\,2\,HO), PhO^5 + 2\,HO \ (452)$$

ou le pyrophosphate



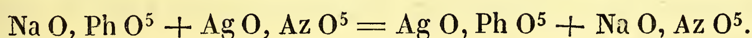
$$(NaO\,HO), PhO^5 \ (455),$$

on obtient un sel déliquescent qui a pour formule



$$NaO, PhO^5,$$

car si on le traite par de l'azotate d'argent, on obtient un nouveau phosphate d'argent blanc qui se précipite, AgO, PhO^5, et une solution d'azotate de soude, comme le montre l'égalité :



$$NaO, PhO^5 + AgO, AzO^5 = AgO, PhO^5 + NaO, AzO^5.$$

458. **Préparation de l'acide métaphosphorique.** — Pour réparer cet acide, on calcine au rouge, dan s un creuset de

platine, les deux autres hydrates, ou plus simplement le phosphate d'ammoniaque du commerce jusqu'à ce que ce sel cesse de dégager des fumées. L'acide obtenu constitue une masse incolore, semblable à du verre fondu que l'on coule dans un vase de platine.

Cette matière se solidifie en un verre parfaitement transparent, et l'on peut, avant que la solidification soit complète, en tirer des fils très-fins, semblables à des fils de verre ordinaire. Il faut se hâter de l'enfermer, car elle absorde rapidement l'humidité de l'air et se transforme en acide pyrophosphorique, puis en acide ordinaire.

Quand on veut obtenir simplement une dissolution de cet acide, on dissout dans l'eau l'acide phosphorique anhydre. Cette liqueur ne tarde pas à fixer un, puis deux équivalents d'eau.

Cet hydrate chasse, sous l'influence de la chaleur, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique lui-même, de leurs combinaisons salines, parce qu'il est indécomposable par la chaleur.

459. **Caractères de ces trois hydrates.** — Ces trois hydrates possèdent une acidité considérable. On les distingue par les caractères suivants :

L'acide métaphosphorique dissous coagule l'albumine et précipite en blanc le chlorure de barium.

Les deux autres ne précipitent ni le chlorure de barium ni l'albumine.

On distingue ces deux derniers en versant de l'azotate d'argent dans leur solution préalablement saturée par une base. L'acide phosphorique ordinaire fournit un précipité jaune, et l'acide pyrophosphorique un précipité blanc. L'acide métaphosphorique saturé donne aussi un précipité blanc avec les sels d'argent.

On transforme les métaphosphates et les pyrophosphates en phosphates ordinaires en fondant ces sels avec du carbonate de soude.

La plupart des phosphates métalliques sont insolubles dans l'eau; on les rend solubles en les fondant avec du carbonate

de soude ou avec du cyanure de potassium. Tous, sauf les phosphates de bismuth et de peroxyde de fer, sont solubles dans les acides.

Si l'on ajoute de l'azotate de bismuth à la solution d'un phosphate dans l'eau acidulée par l'acide azotique, il se produit un précipité blanc de phosphate de bismuth.

Lorsqu'on verse du molybdate d'ammoniaque dans la solution d'un phosphate, il se forme un précipité de phospho-molybdate d'ammoniaque insoluble dans l'eau et dans les acides.

La meilleure manière de doser l'acide phosphorique consiste à le précipiter à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. A cet effet, on verse dans la solution acide de l'ammoniaque en excès, puis on y ajoute du sulfate de magnésie et l'on agite. L'acide phosphorique se précipite en totalité avec le temps, si l'on a rendu la liqueur ammoniacale. Pour doser l'acide phosphorique dans un phosphate dissous sans le concours d'un acide, il faut commencer par ajouter à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque avant d'y verser l'ammoniaque et le sel de magnésie. On jette le précipité sur un filtre après un repos de vingt-quatre heures, parce que ce précipité ne se forme qu'à la longue, puis on lave le filtre avec de l'eau rendue légèrement ammoniacale.

460. **Composition de l'acide phosphorique anhydre et de ses hydrates.** — Schrotter a déterminé la composition de l'acide phosphorique anhydre en faisant passer un courant d'oxygène sec sur un poids connu de phosphore rouge.

31 de phosphore absorbent 40 d'oxygène, c'est-à-dire 5 équivalents, pour faire 71 d'acide phosphorique : donc la formule la plus simple de cet acide est $Ph\ O^5 = 71$.

On dose l'eau dans les hydrates d'acide phosphorique par le procédé indiqué au sujet de l'acide azotique (238).

Si l'on rapporte leur composition à $Ph\ O^5 = 71$, on trouve que :

l'acide	métaphosphorique	a pour formule	$Ph\ O^5\ H\ O$	= 80
»	pyrophosphorique	» »	$Ph\ O^5, 2\ H\ O$	= 89
»	phosphorique ordinaire	» »	$Ph\ O^5, 3\ H\ O$	= 98

Telles sont les formules les plus simples de ces acides : nous allons montrer que ce sont aussi celles qu'il est rationnel d'adopter.

Équivalent de ces acides. — La capacité de saturation de ces trois acides vérifie ces formules et les équivalents précédents; en effet :

1° L'expérience montre que 47 de potasse sont unis à 71 d'acide phosphorique dans les métaphosphates, et que cet acide est monobasique : donc il y a dans les métaphosphates 5 fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base. La formule de ces sels est M O, Ph O^5 et celle de l'hydrate métaphosphorique est H O, Ph O^5.

2° L'acide pyrophosphorique étant bibasique, son équivalent est la quantité qui sature 2 $\times$ 47 de potasse, 2 $\times$ 31 de soude, c'est-à-dire la quantité de base renfermant 16 d'oxygène (55). Or l'expérience montre que c'est 71 d'acide pyrophosphorique Ph O^5 qui jouit de cette propriété : donc le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 : 2 dans les pyrophosphates, et par conséquent :

la formule des pyrophosphates est............ 2 M O, Ph O^5
et celle de l'hydrate pyrophosphorique doit être 2 H O, Ph O^5.

3° Pareillement, l'acide phosphorique ordinaire étant tribasique, son équivalent est la quantité qui sature 3 $\times$ 47 de potasse, 3 + 31 de soude, c'est-à-dire la proportion de base renfermant 24 d'oxygène. Or l'expérience montre que 71 d'acide phosphorique jouissent de cette propriété : donc le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 : 3 dans les phosphates ordinaires, et par conséquent :

la formule des phosphates est............ 3 M O, Ph O^5
et celle de l'hydrate phosphorique doit être 3 H O, Ph O^5.

Ainsi, en admettant la formule Ph O^5 pour l'acide anhydre, on se rend compte de la génération des trois hydrates qu'il forme et de leur basicité.

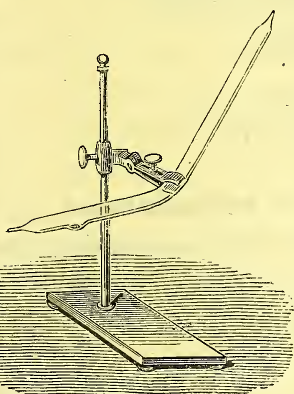
ACIDE PHOSPHOREUX.

$$PhO^3 = 55$$

Ph =	56,36....	31
O^3 =	43,64....	24
Ph O^3 =	100,00....	55

Rôle chimique. C'est un agent réducteur.

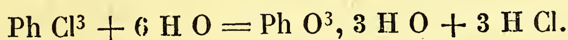
461. Lorsqu'au lieu d'enflammer le phosphore dans l'air en excès, on chauffe ce corps dans un tube de verre effilé, de façon que l'air s'y trouve en quantité insuffisante pour former de l'acide phosphorique, on obtient des flocons blancs, qui se subliment dans la partie supérieure du tube (*fig.* 197). Ces flocons volatils constituent l'acide phosphoreux, dont on n'obtient que de très-faibles quantités et qui est mal connu. Ils prennent feu, et se transforment en acide phosphorique dès que l'air intervient pour une plus forte proportion.



(Fig. 197.)

La volatilité de ce corps et sa facile oxydabilité le distinguent immédiatement de l'acide phosphorique anhydre.

On le prépare facilement en combinaison avec l'eau au moyen du trichlorure Ph Cl^3. Ce chlorure est un liquide plus lourd que l'eau, et décomposable par elle; il se précipite d'abord au fond, et la réaction se déclare presque aussitôt, surtout si l'on agite :



$$PhCl^3 + 6\,HO = PhO^3, 3\,HO + 3\,HCl.$$

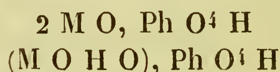
L'excès d'eau employée dissout les deux acides formés. On chauffe la liqueur à une température de 50° ou 60°, jusqu'à ce qu'elle acquière une consistance sirupeuse, et l'on termine l'évaporation dans le vide. On obtient une masse cristalline,

qui est l'hydrate $Ph\,O^3,\ 3H\,O$. Si l'on cherche à le concentrer davantage, il se détruit et fournit de l'acide phosphorique qui reste dans la liqueur, et de l'hydrogène phosphoré, $Ph\ H^3$ contenant de petites quantités d'hydrogène.

462. **Propriété caractéristique.** — La propriété caractéristique de cet acide est son avidité pour l'oxygène. Il réduit l'acide sulfurique et l'acide sulfureux, car si l'on chauffe une solution de ces deux acides, il se forme de l'acide phosphorique et un dépôt laiteux de soufre.

Quand on traite par une base cet hydrate $Ph\,O^3,\ 3\,H\,O$, il perd un ou deux équivalents d'eau et le troisième n'est pas déplacé, de sorte que c'est un acide bibasique dont la formule est $Ph\,O^4\,H,\ 2\,HO$. (M. *Wurtz*).

Donc les phosphites ont pour formule :



$$2\,M\,O,\ Ph\,O^4\,H$$
$$(M\,O\,H\,O),\ Ph\,O^4\,H$$

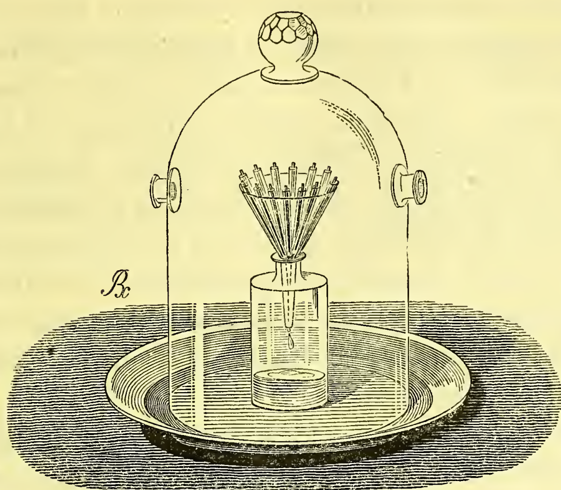
463. **Acide hypophosphorique ou phosphatique.** — On avait admis l'existence d'un acide intermédiaire entre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, qu'on appelait l'acide phosphatique. Il faut l'envisager comme un mélange de ces deux acides.

On le prépare en introduisant des bâtons de phosphore dans les tubes de verre, effilés à la partie inférieure, placés dans un entonnoir qui repose sur un flacon contenant de l'eau jusqu'au niveau de la douille de l'entonnoir. Cet appareil est disposé sur une assiette, dans une cloche en verre munie de deux ouvertures latérales (*fig.* 198).

L'action s'opère lentement à la température ordinaire, et l'eau se charge du mélange acide au point de devenir très-visqueuse.

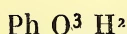
On déduit la formule $Ph\,O^3$ de la formule du trichlorure de phosphore (479).

Usages. — On se sert, en pharmacie, de la réaction de l'acide phosphoreux sur l'acide sulfureux, pour voir si l'acide phosphorique renferme de l'acide phosphoreux.



(Fig. 198.)

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.



$Ph\ O^3\ H^2$

Rôle chimique. Agent réducteur très-énergique.

On connaît cet acide seulement à l'état d'hydrate. Lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec une solution de potasse, de soude, de baryte, etc., l'eau est décomposée et le phosphure s'unit aux deux éléments. Il en résulte de l'hydrogène phosphoré qui se dégage, et un hypophosphite qui reste dissous. La même réaction a lieu quand on remplace les oxydes par les sulfures. Si l'on veut obtenir l'acide hypophosphoreux lui-même, il faut employer la baryte ; une fois qu'on s'est procuré l'hypophosphite de baryte, on traite ce sel par une dissolution faible d'acide sulfurique jusqu'à ce que le précipité de sulfate de baryte cesse de se former, et l'on évapore doucement à consistance sirupeuse. Quand on est arrivé à ce terme on s'arrête, car l'acide se décompose alors en hydrogène phosphoré qui se dégage et en acide phosphorique qui reste dissous.

Sa composition est Ph O, 3 H O.

Propriétés caractéristiques. — C'est un liquide inco-

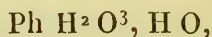
lore, visqueux, destructible par la chaleur. Son oxydabilité, plus grande encore que celle de l'acide phosphoreux, est le trait saillant de son histoire : comme l'acide phosphoreux, il réduit l'acide sulfurique, l'acide sulfureux et les sels de mercure et d'argent. Il diffère de l'acide phosphoreux par son action sur les sels de cuivre. Lorsqu'on le chauffe vivement avec un excès de sulfate de cuivre, le métal est réduit. Si l'on emploie un excès d'acide et qu'on chauffe seulement vers 50°, il se forme un précipité brun peu stable, qui est de l'hydrure de cuivre, $Cu^2 H$ (*M. Wurtz*). L'acide phosphoreux ne donne rien avec ces sels.

464. **Action des bases.** — C'est un acide monobasique. Sous l'influence des bases, deux de ses équivalents d'eau restent unis aux éléments du sel, de sorte que les hypophosphites ont pour expression générale :



$$Ph\,O^2\,H^2, M\,O;$$

aussi M. Wurtz a-t-il proposé de représenter l'acide hypophosphoreux hydraté par la formule :



$$Ph\,H^2\,O^3, H\,O,$$

qui rendrait compte de sa réaction sur les bases.

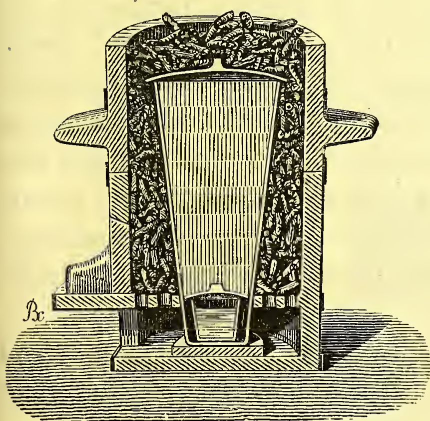
PHOSPHURES D'HYDROGÈNE.

On avait sur les combinaisons du phosphore et de l'hydrogène des notions très-incomplètes et très-inexactes avant que M. Paul Thenard entreprît leur étude, qui est hérissée de difficultés de toutes natures. Il existe :

un phosphure d'hydrogène solide....... $Ph^2 H$,
un phosphure d'hydrogène liquide...... $Ph H^2$,
et un phosphure d'hydrogène gazeux...... $Ph H^3$.

Il est difficile d'obtenir ce dernier à l'état de pureté; le plus souvent il renferme des traces du phosphure liquide, qui lui donnent la propriété d'être spontanément inflammable, et l'on supposait avant les travaux de M. P. Thenard que ce mélange était une espèce chimique distincte.

465. **Préparation du phosphure de calcium.** — La préparation de ces divers composés exige l'emploi d'une substance nommée *phosphure de chaux* ou phosphure de calcium. Pour l'obtenir, on dirige de la vapeur de phosphore sur de la chaux portée au rouge.



(Fig. 199.)

La meilleure manière d'opérer consiste à placer dans le fond d'un grand creuset en terre un petit creuset en porcelaine contenant du phosphore qui y a été fondu d'avance sous un peu d'eau. On écoule cette eau, on met le couvercle du creuset de porcelaine, et l'on remplit le creuset en terre de bâtons de craie récemment calcinés (*fig.* 199).

On place ce creuset dans un fourneau dont la grille est percée. De cette façon, le creuset repose sur le fond du four-

neau et le phosphore se trouve dans le cendrier, c'est-à-dire à une hauteur moindre que celle de la grille.

On porte d'abord la chaux à la température du rouge vif, puis on met quelques charbons dans le cendrier, de manière à distiller le phosphore avec lenteur.

Quand l'opération est terminée et que le creuset est refroidi, on trouve dans ce vase une matière brune qui a conservé la forme de la craie. C'est un produit complexe renfermant, outre du phosphure de calcium, $Ph\,Ca^2$, qui est son principe utile, de la chaux et du phosphate de chaux.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE.

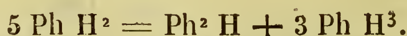
$$Ph\,H^2 = 33$$

$Ph =$	93,94....	31
$H^2 =$	6,06....	2
$Ph\,H^2 =$	100,00....	33

Corps spontanément inflammable.

466. **Propriétés.** — C'est un liquide incolore, qui se congèle dans un mélange de glace et de sel. Il est d'une extrême instabilité : une température de 30°, la lumière diffuse, et à plus forte raison les rayons solaires directs, l'influence du temps dans une obscurité profonde, le contact d'un grand nombre de corps, le détruisent avec rapidité. Les substances qui le décomposent sont de natures diverses, et la cause de leur action est encore indéterminée. Au premier rang il faut placer l'acide chlorydrique, l'essence de térébenthine, l'alcool, certains corps en poudre. Sous ce rapport le phosphure d'hydrogène liquide a de l'analogie avec le bioxyde et le bisulfure d'hydrogène.

Il se forme dans ces circonstances du phosphure solide et du phosphure liquide, et l'on utilise ce dédoublement pour préparer ces corps :



$$5\,Ph\,H^2 = Ph^2\,H + 3\,Ph\,H^3.$$

Ce liquide est spontanément inflammable. Quand on ouvre

une ampoule n'en contenant que quelques gouttes, il s'écoule un ruisseau de feu qui produit un épais brouillard d'acide phosphorique anhydre.

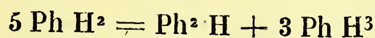
Des traces de ce corps introduites dans des gaz combustibles, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le phosphure d'hydrogène gazeux, etc., leur communiquent la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

467. **Préparation.** — On décompose le phosphure de calcium par l'eau :

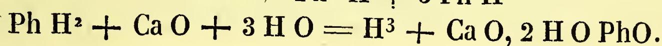


$$\mathrm{Ph\,Ca^2 + 2\,H\,O = Ph\,H^2 + 2\,Ca\,O.}$$

Telle est la réaction initiale. Puis l'hydrogène phosphoré liquide en présence de la chaux produit plusieurs décompositions secondaires, desquelles il résulte du phosphure gazeux, du phosphure solide, de l'hydrogène et de l'hypophosphite de chaux :

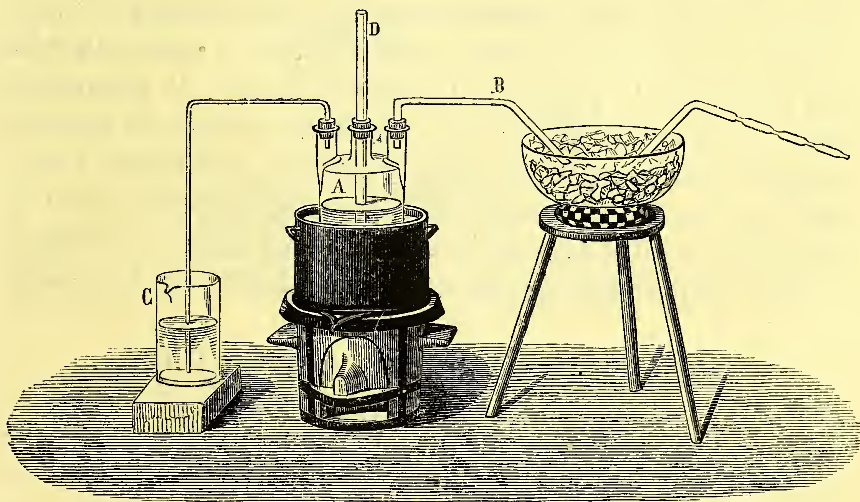


$$\mathrm{5\,Ph\,H^2 = Ph^2\,H + 3\,Ph\,H^3}$$



$$\mathrm{Ph\,H^2 + Ca\,O + 3\,H\,O = H^3 + Ca\,O, 2\,H\,O\,PhO.}$$

A, flacon d'un litre et demi contenant de l'eau chauffée à 40° ou 50° dans un bain-marie (*fig.* 200).



(Fig. 200.)

B, tube cinq fois recourbé, portant à son extrémité trois

petites ampoules; il est placé dans un mélange de glace et de sel.

C, vase contenant de l'eau dans laquelle se dégage le gaz, lorsqu'à la fin de l'opération le tube refroidi se bouche, par suite de la congélation de l'eau et du phosphure qui s'y sont condensés.

D, tube large par lequel on fait tomber les bâtons de phosphure.

L'opération doit être faite dans une obscurité profonde. On commence par déboucher la tubulure du flacon qui doit être fermée par le tube B, et l'on fait tomber quelques fragments de phosphure dans le flacon. Le gaz se produit aussitôt, prend feu et brûle avec explosion au contact de l'oxygène de l'air contenu dans ce vase. Au bout de deux à trois minutes, cet oxygène ayant été consommé, on ferme l'appareil.

L'opération doit être conduite avec une rapidité telle qu'en un quart d'heure ou vingt minutes on ait introduit 150 à 200^{gr} de phosphure. Elle s'arrête d'elle-même par l'obstruction du tube.

A ce moment on détache le tube B, on bouche l'ouverture, qui pénétrait dans le flacon, avec le doigt recouvert d'une plaque de caoutchouc double ou triple, et l'on ferme à la lampe la pointe effilée. On chauffe, avec la main, la partie du tube qui était dans le mélange de glace et de sel : le phosphure fond, ainsi qu'une partie de la glace. On plonge de nouveau le tube dans le mélange réfrigérant pour resolidifier l'eau, puis, en inclinant le tube, on fait passer successivement le phosphure liquide dans les ampoules, qu'on ferme à la lampe.

Cette préparation est une des plus délicates de la chimie.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.

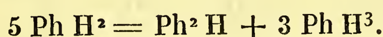
$Ph^2H = 63.$

Ph^2 =	98,41....	62
H =	1,59....	1
Ph^2H =	100,00....	63

468. **Propriétés.** — C'est un corps jaune, insoluble dans

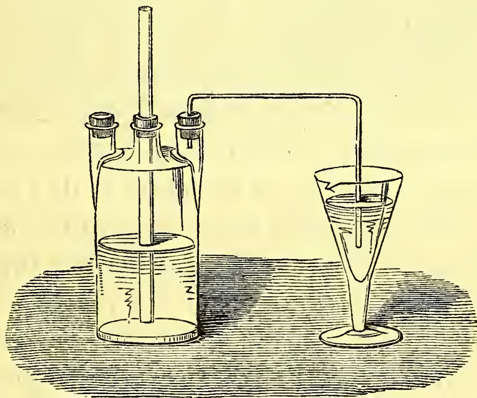
l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est détruit par la chaleur au-dessus de 180°, en phosphore et en hydrogène ; il prend feu à 160° dans l'air, et se change en acide phosphorique et en eau.

Préparation. — On le prépare par la décomposition du phosphure liquide :



$$5\,Ph\,H^2 = Ph^2\,H + 3\,Ph\,H^3.$$

C'est M. Le Verrier qui a signalé le premier son existence ; il l'obtenait en abandonnant à la lumière des éprouvettes contenant le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable, qui est un mélange du phosphure gazeux $Ph\ H^3$ et du phosphure liquide $Ph\,H^2$, et en recueillant la poudre jaune qui se séparait. Ce procédé n'en donne que de très-petites quantités. Pour le préparer en proportion notable, on attaque le phosphure de calcium par l'eau et l'on recueille le gaz dans un verre contenant de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau (*fig.* 201).



(Fig. 201.)

Le tube de dégagement doit être très-large, car sans cette précaution, il s'obstrue par le dépôt du phosphure solide. On recueille la poudre sur un filtre, on la lave à l'eau, puis à l'alcool, et on la dessèche à 100°.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX.

SYNONYME : Hydrogène phosphoré.

$$Ph^3 H = 34$$

Ph =	91,18....	31....	1v
H^3 =	8,82....	3....	6v
Ph H^3 =	100,00....	34....	4v.

469. **Propriétés.** — C'est un gaz incolore, d'une odeur d'ail prononcée ; sa densité est 1,185. L'eau en dissout environ un huitième de son volume ; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les essences.

Il n'est pas spontanément inflammable, il exige pour prendre feu une température de 100°.

Il est attaqué par le chlore, à la température ordinaire, avec une telle énergie que le mélange prend feu. Si l'on agissait sur plusieurs bulles de gaz à la fois, l'éprouvette pourrait être projetée avec explosion. Le mieux est de faire arriver le chlore, bulle à bulle, dans le phosphure, et de ne pas ajouter une seconde bulle si la précédente n'a pas pris feu.

Ce gaz est absorbé par les solutions d'argent, de cuivre, etc.

Comme le plus souvent il est mêlé à de l'hydrogène, on tire parti de cette propriété pour déterminer son degré de pureté. Il suffit de l'agiter pendant quelques instants avec du sulfate de cuivre et de mesurer le gaz résidu.

Il est complétement absorbé par le chlorure de chaux, ce qui permet aussi de le doser quand il est mélangé d'hydrogène.

Une faible quantité de bioxyde d'azote le rend spontanément inflammable.

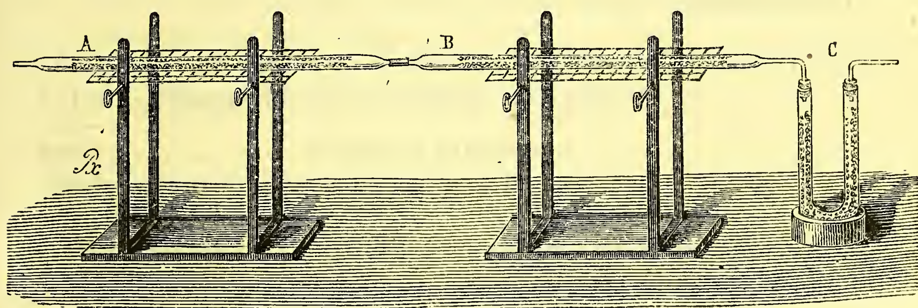
470. **Ses analogies avec le gaz ammoniac.** — Il réagit sur certains chlorures anhydres, tels que le chlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine, etc., en produisant des composés analogues à ceux que le gaz ammoniac donne dans les mêmes circonstances.

Il s'unit directement à l'acide bromhydrique et à l'acide

iodhydrique, pour former des sels cristallisés en cubes. Ces composés sont destructibles par l'eau. Ils sont formés, comme les sels ammoniacaux correspondants, de volumes égaux d'acide et de phosphure d'hydrogène.

471. **Composition de l'hydrogène phosphoré.** — On commence par déterminer la proportion d'hydrogène libre contenue dans ce gaz, par l'agitation avec une solution de sulfate de cuivre (469), puis on procède à l'analyse, dont voici les principes :

1° Le gaz est décomposé par du cuivre, qui absorbe le phosphore. — 2° L'hydrogène mis en liberté est dosé à l'état d'eau (*fig.* 202).



(Fig. 202.)

On opère de la façon suivante. Le gaz passe d'abord à travers un premier tube A, en verre vert, contenant du cuivre chauffé au rouge; on pèse le tube avant et après l'expérience : l'augmentation de poids donne la quantité de phosphore. L'hydrogène mis en liberté traverse ensuite le tube B, contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge : il se forme de l'eau, qu'on condense dans le tube en U, C, qui est rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. De l'augmentation du poids de ce tube on conclut la quantité d'hydrogène. Il est nécessaire de remplir les tubes d'azote avant et après l'expérience, et d'entourer de clinquant les tubes chauffés.

472. **Équivalent de ce phosphure.** — Ses analogies avec le gaz ammoniac Az H^2 (470) ont conduit les chimistes à lui donner la formule Ph H^3, et par suite l'équivalent 34, car on a :

$$\frac{8,82}{91,18} = \frac{3}{x} = 31$$

473. **Équivalent du phosphore.** — 31 est l'équivalent du phosphore, notamment parce que c'est la quantité de ce corps qui s'unit à 3 d'hydrogène pour former le phosphure $Ph\ H^3$, analogue au gaz ammoniac $Az\ H^3$ (470).

474. **Équivalent de ces corps en volumes.** — La formule $Ph\ H^2$ correspond à 4 volumes. En effet, Gay-Lussac et Thenard ont reconnu qu'un volume d'hydrogène phosphoré décomposé par le chlore donne 3 volumes d'acide chlorhydrique qui contiennent 1°,5 d'hydrogène; par conséquent, 4 volumes de ce gaz contiennent 6 volumes d'hydrogène, ou 3 équivalents.

Si l'on retranche du poids d'un volume de ce phosphure.....	1,185
le poids d'un volume et demi d'hydrogène.	0,103
on trouve le nombre............	1,082

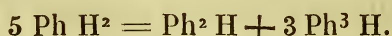
qui est égal au quart de la densité du phosphore.

Il en résulte que 4 volumes de phosphure gazeux renferment 1 volume de phosphore.

On peut encore l'analyser en le décomposant par des étincelles d'induction dans le tube de Mitscherlich : 2 c. c. de gaz pur fournissent 3 c. c. d'hydrogène.

475. **Préparation.** — On le prépare ordinairement par la décomposition du phosphure liquide au moyen de l'acide chlorhydrique.

On remplit aux trois quarts un flacon bitubulé (*fig.* 203) d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et l'on fait tomber par un tube large des bâtons de phosphure de calcium (467) :

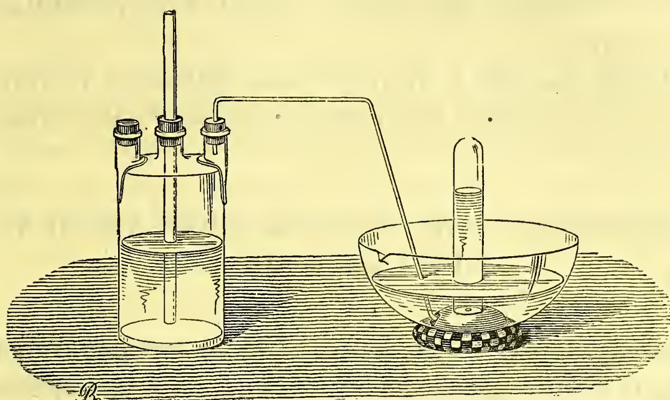


$$5\ Ph\ H^2 = Ph^2\ H + 3\ Ph^3\ H.$$

On recueille le gaz sur la cuve à eau.

Si l'action est lente et que l'acide chlorhydrique soit concentré, il est à peu près pur.

Ce corps peut être également obtenu en décomposant par



(Fig. 203.)

la chaleur l'acide phosphoreux hydraté, les phosphites et l'acide hypophosphoreux (461) :



$$4\,(Ph\,O^3\,3\,H\,O) = Ph\,H^3 + 3\,(Ph\,O^5\,3\,H\,O).$$

Dans ce cas il est toujours mélangé à 6 à 10 p. 100 d'hydrogène, par suite de la tendance des acides phosphoreux et hypophosphoreux à se changer en acide phosphorique en présence de l'eau. C'est en faisant usage de ce procédé que H. Davy isola pour la première fois ce phosphure.

On en obtient encore en traitant du phosphore par une lessive de potasse. Seulement il est spontanément inflammable (476), et il ne contient que 15 à 40 p. 100 de phosphure gazeux. En substituant la potasse en dissolution alcoolique à la lessive de potasse, la proportion s'élève et le gaz n'est pas spontanément inflammable.

Le meilleur procédé de préparation consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de potasse dans un petit ballon renfermant de l'iodure ($Ph\,H^3$, IH) mélangé de fragments de verre. Le dégagement est régulier, et le gaz obtenu qui est très-pur s'enflamme en présence du chlore, du brome, du chlorure de chaux et de quelques gouttes d'acide nitrique concentré.

L'iodure ($Ph\,H^3$, IH) s'obtient en traitant par 50 p. d'eau, peu à peu, une dissolution de 100 parties de phosphore dans le

sulfure de carbone à laquelle on a ajouté avec précaution 150 parties d'iode.

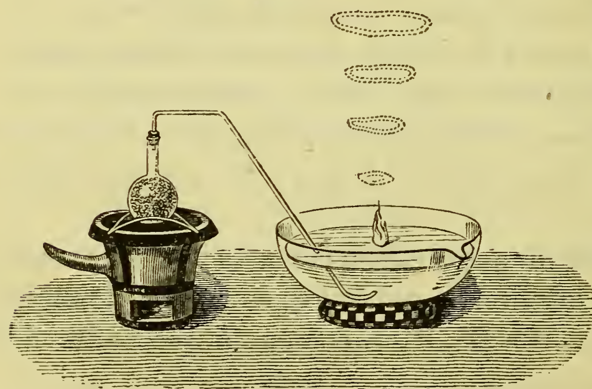
On chauffe ensuite la liqueur pour sublimer l'iodure qui se présente sous forme de cristaux blancs (*M. Hofmann*).

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SPONTANÉMENT INFLAMMABLE.

476. **Propriétés.** — Ce gaz a été découvert par Gingembre en 1783. Il a été longtemps considéré comme une espèce distincte et appelé du nom d'*hydrogène perphosphoré;* nous avons dit que c'était un mélange de phosphure gazeux et de phosphure liquide, et qu'il devait à ce dernier son inflammabilité spontanée.

Il perd cette inflammabilité à la lumière, parce que le phosphure liquide se décompose ; il en résulte une poudre jaune, qui est le phosphure solide. Les corps qui détruisent le phosphure liquide lui font perdre également cette inflammabilité.

Quand on fait dégager des bulles de ce gaz dans l'air, elles s'enflamment en produisant, si l'air est tranquille, des couronnes de fumée blanche d'acide phosphorique, couronnes qui s'élargissent à mesure qu'elles s'élèvent, qui se détachent ensuite en banderolles, et qui finissent par disparaître en dissolution dans l'humidité de l'air (*fig.* 204).



(Fig. 204.)

La manière la plus simple de produire ces couronnes consiste à jeter du phosphure de calcium dans l'eau.

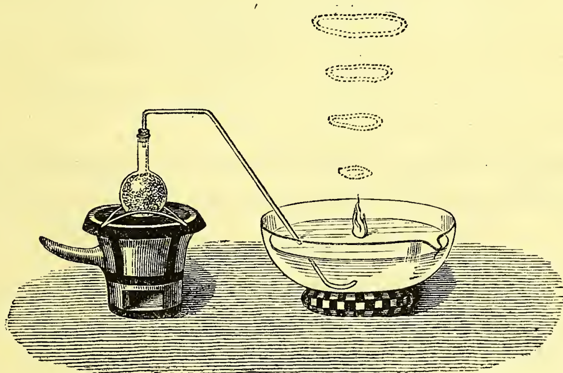
Ce gaz possède, à l'inflammabilité près, les caractères du phosphure gazeux pur.

477. **Préparation.** — On pourrait exécuter la réaction précédente dans un flacon tubulé et recueillir le gaz.

On préfère en général obtenir ce corps par l'action de l'eau sur une base puissante : potasse, chaux, etc.

1° *Potasse.* On place quelques fragments de phosphore dans un ballon de 50$^{c \cdot c}$; environ; on remplit ce vase aux trois quarts avec une dissolution de potasse moyennement concentrée, et l'on chauffe sans adapter le tube abducteur, parce que le gaz, étant spontanément inflammable, réagirait avec explosion sur l'oxygène de l'air contenu dans le ballon et projetterait ce tube. Quand le gaz commence à brûler au goulot, on dispose le tube et l'on recueille le gaz sur la cuve à eau.

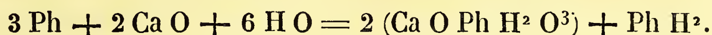
2° *Chaux.* On fait une bouillie épaisse avec de la chaux (*fig.* 205), et l'on en façonne des boulettes au milieu desquelles



(Fig. 205.)

on met un petit fragment de phosphure; on les introduit dans un petit ballon, qu'on finit de remplir avec de la chaux éteinte, et l'on chauffe.

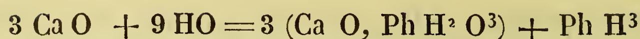
La réaction est la même dans l'un et l'autre cas :



$$3\,Ph + 2\,Ca\,O + 6\,H\,O = 2\,(Ca\,O\,Ph\,H^2\,O^3) + Ph\,H^2.$$

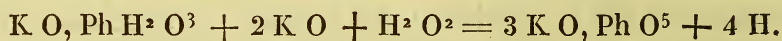
Ce phosphure liquide se décompose, comme nous l'avons indiqué (467), surtout sous l'influence de la lumière, et donne du phosphure gazeux, du phosphure solide et de l'hydrogène.

D'autres chimistes admettent qu'il se passe en outre la réaction :



$$3\,CaO + 9\,HO = 3\,(CaO,\ PhH^2O^3) + PhH^3$$

La portion d'hydrogène, faible dans le commencement, va croissant, par suite de la tendance qu'ont les hypophosphites à se transformer en phosphates :



$$KO,\ PhH^2O^3 + 2\,KO + H^2O^2 = 3\,KO,\ PhO^5 + 4\,H.$$

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE PHOSPHORE.

Le chlore fournit avec le phosphore deux chlorures, $Ph\,Cl^3$, $Ph\,Cl^5$, correspondant par leurs formules à l'acide phosphoreux $Ph\,O^3$ et à l'acide phosphorique $Ph\,O^5$.

TRICHLORURE DE PHOSPHORE.

$$Ph\,Cl^3 = 137{,}5$$

$Ph =$	22,56....	31	1^v
$Cl^3 =$	77,44....	106,5....	6^v
$Ph\,Cl^3 =$	100,00....	137,5....	4^v

478. **Propriétés.** — C'est un corps liquide, incolore, d'une odeur irritante. Il est très-réfringent. Sa densité est 1,45. Il bout à 78°. La densité de sa vapeur est 4,742.

Sa propriété capitale est la décomposition qu'il éprouve au contact de l'eau. On l'utilise pour la préparation de l'acide phosphoreux et pour la détermination de l'équivalent du phosphore.

479. **Composition.** — M. Dumas a opéré de la façon suivante : on pèse un certain poids de ce chlorure de phosphore dans une ampoule de verre, qu'on brise dans un grand flacon, bouché à l'émeri, renfermant de l'eau acidulée par l'acide azotique. Il en résulte de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique :



$$Ph\,Cl^3 + 3\,HO = Ph\,O^3 + 3\,H\,Cl.$$

On agite le liquide tant que le flacon renferme des vapeurs, on y ajoute du nitrate d'argent, qui précipite tout le chlore, et l'on détermine le poids du chlorure d'argent formé.

La formule et l'équivalent du chlorure d'argent étant parfaitement fixés (358), on conclut du poids de ce chlorure la quantité de chlore renfermée dans le poids de chlorure de phosphore employé. La différence entre ce dernier poids et celui du chlore donne la proportion de phosphore.

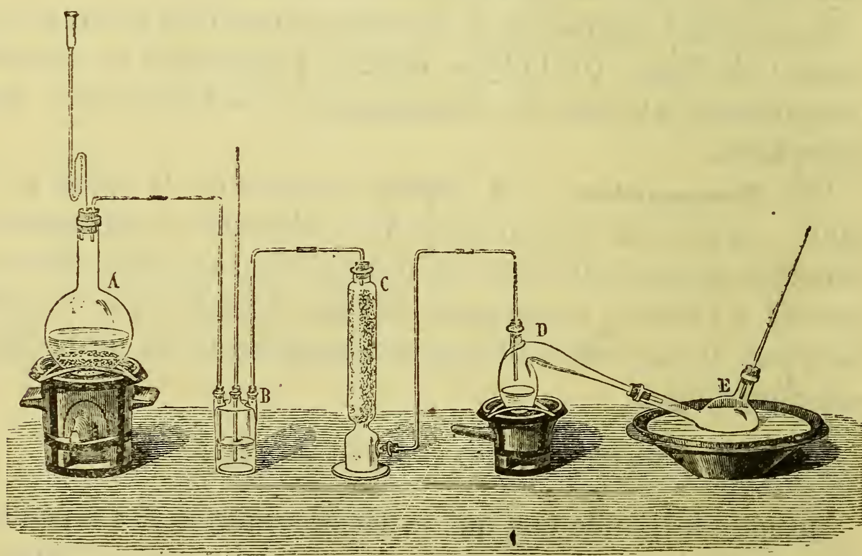
On trouve que $3 \times 35,5$ de phosphore sont unis dans ce composé à 31 de phosphore. Sa formule la plus simple est donc $Ph\,Cl^3$; c'est celle qu'il convient de lui attribuer, car ce corps, fournissant par l'action de l'eau de l'acide phosphoreux, doit avoir une formule correspondant à la sienne. Celle-ci est d'ailleurs fixée à $Ph\,O^3$ par sa capacité de saturation.

La formule $Ph\,Cl^3$ correspond à 4 volumes de vapeur, car

si l'on ajoute au poids d'un quart de volume de phosphore...	1,082
le poids d'un volume et demi de chlore.......	3,660
on obtient le nombre.......	4,742

qui est égal à la densité de ce chlorure.

480. **Préparation.** — On obtient ce chlorure par l'action directe du chlore sec sur le phosphore en excès (*fig.* 206).



(Fig. 206.)

A, ballon producteur de chlore.

B, flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique.

C, éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

D, cornue renfermant du sable et du phosphore.

E, récipient entouré d'eau froide.

On se hâte de dessécher du phosphore dans des doubles de papier buvard, de l'introduire dans la cornue, et de faire arriver le chlore pour que le phosphore ne brûle pas dans l'air de la cornue.

Dès que le chlore pénètre dans la cornue, le phosphore prend feu, et la chaleur suffit pour faire distiller le chlorure, qui est ainsi soustrait à l'action d'un excès de chlore. On chauffe à la fin pour attaquer une certaine quantité de phosphore rouge qui se forme dans la réaction, et l'on arrête le courant dès que le phosphore a disparu.

On redistille ensuite le protochlorure pour séparer le phosphore dissous ou entraîné.

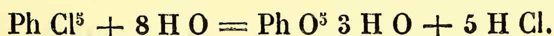
PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

$$PhCl^5 = 208,5.$$

$Ph =$	14,88....	31,0....	1^v
$Cl^5 =$	85,12....	177,5....	10^v
$PhCl^5 =$	100,00....	208,5....	8^v

481. **Propriétés.** — Ce corps est solide, blanc, légèrement jaunâtre, cristallisé. Il bout vers 148°, il fond à une température voisine de son point d'ébullition. Sa densité de vapeur est 3,65.

Il se décompose au contact d'un excès d'eau :



$$PhCl^5 + 8HO = PhO^5 3HO + 5HCl.$$

482. **Composition.** — On tire parti de la propriété précédente pour l'analyser.

Cette analyse se fait comme celle du trichlorure de phosphore (479).

Comme ce composé se transforme en acide phosphorique $Ph\,O^5$, on lui donne la formule $Ph\,Cl^5$.

483. **Constitution.** — Cette formule correspond à 8 volumes de vapeur. En effet, si l'on ajoute :

le poids d'un volume de vapeur de phosphore, qui est.....	4,32
au poids de 10 volumes de chlore...........................	24,40
on obtient le nombre..	28,72

lequel divisé par 8 fournit le nombre 3,60, qui se confond sensiblement avec la densité de vapeur expérimentale du perchlorure.

L'équivalent du perchlorure est donc représenté par 8 volumes. Ces 8 volumes offrent une condensation tout à fait exceptionnelle, car ils sont formés d'un volume de phosphore et de 10 volumes de chlore. M. Cahours a tenté d'expliquer cette anomalie en considérant le perchlorure de phosphore comme du protochlorure auquel se seraient soudés deux équivalents de chlore,

car	$Ph\,Cl^3$ correspond	à 4	volumes
et	Cl^2 »	à 4	»
	Total....	8	volumes.

Les réactions du perchlorure de phosphore viendraient à l'appui de cette manière d'envisager sa constitution. En effet, si on le soumet à l'action de l'air humide, il ne perd d'abord que deux équivalents de chlore, et il fournit l'*oxychlorure de phosphore* ou *chloroxyde de phosphore* $Ph\,Cl^2\,O^2$ (*M. Wurtz*).

Ce dernier corps est liquide, incolore, très-limpide, bouillant à 110°, doué de l'odeur irritante du trichlorure de phosphore, destructible par l'eau en acide phosphorique et en acide chlorhydrique :



$$Ph\,Cl^3\,O^2 + 3\,H\,O = Ph\,O^5 + 3\,H\,Cl.$$

Le perchlorure soumis à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique fournit un composé liquide, plus lourd que l'eau, légèrement jaunâtre, bouillant à 128°, nommé le *chlorosulfure* de phosphore, dont la formule est $Ph\,Cl^3\,S^2$.

Enfin, soumis à l'action du gaz ammoniac, il échange seulement 2 équivalents de chlore contre deux équivalents du radical $Az H^2$, pour fournir le *chloramidure* de phosphore, $Ph Cl^3 (Az H^2)^2$.

Le perchlorure de phosphore se comporte donc comme s'il renfermait 2 équivalents de chlore moins fortement retenus par le phosphore que les autres.

Néanmoins il n'en est pas ainsi : M. Wurtz a établi que la formule du perchlorure de phosphore représente en réalité 4 volumes de vapeur.

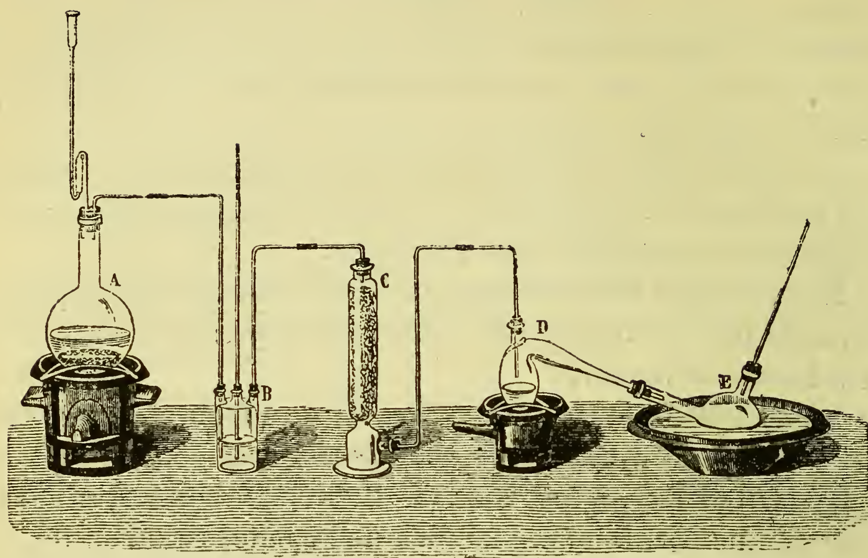
Après s'être assuré que la densité de vapeur de ce corps est très-variable ; qu'à 330° elle correspond, comme l'a observé M. Cahours, à une condensation en 8 volumes, et qu'à 182° elle ne correspond plus qu'à une condensation en 6 volumes, il a eu l'ingénieuse idée de prendre cette densité en faisant volatiliser le corps, non pas dans l'air où la vapeur peut se dissocier, mais dans un espace saturé d'un des produits dans lesquels elle doit se dissocier, le trichlorure de phosphore, $Ph Cl^3$. Il a obtenu dans ces conditions, à la température de 182°, des nombres très-concordants, voisins de 7,18, nombre théorique auquel conduit la condensation en 4 volumes.

On a en effet :

1 vol. vapeur de phosphore	=	4,32
10 vol. gaz chlore	=	24,40
		28,72
lequel divisé par 4 donne...		7,18

Préparation. — Pour obtenir le perchlorure de phosphore, on dirige un courant de chlore sec dans le trichlorure de phosphore, jusqu'à ce que celui-ci soit entièrement solidifié, puis on le distille dans un courant de chlore (*fig.* 207).

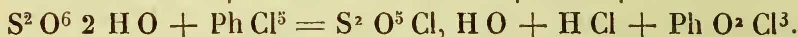
Ce corps sert fréquemment en chimie organique pour la préparation des chlorures. Avec les acides monobasiques il donne un seul chlorure; avec les acides bibasiques il en fournit deux, etc. Exemples :



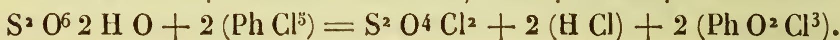
(Fig. 207.)



$$Az\,O^5\,HO + Ph\,Cl^5 = Az\,O^4\,Cl + H\,Cl + Ph\,O^2\,Cl^3.$$



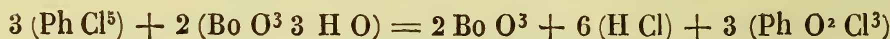
$$S^2\,O^6\,2\,H\,O + Ph\,Cl^5 = S^2\,O^5\,Cl,\,H\,O + H\,Cl + Ph\,O^2\,Cl^3.$$



$$S^2\,O^6\,2\,H\,O + 2\,(Ph\,Cl^5) = S^2\,O^4\,Cl^2 + 2\,(H\,Cl) + 2\,(Ph\,O^2\,Cl^3).$$

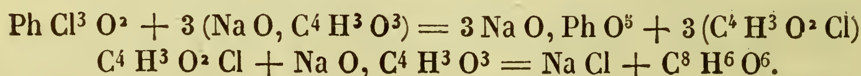
483 *bis.* **Oxychlorure de phosphore.** — On vient de voir que ce corps se produit quand on met une petite quantité d'eau avec le perchlorure de phosphore ou quand on fait agir celui-ci sur les acides.

On le prépare à l'état de pureté par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide oxalique, l'acide borique :



$$3\,(Ph\,Cl^5) + 2\,(Bo\,O^3\,3\,H\,O) = 2\,Bo\,O^3 + 6\,(H\,Cl) + 3\,(Ph\,O^2\,Cl^3)$$

Cet oxychlorure est devenu, entre les mains de Gerhardt, l'origine de la découverte des anhydrides monobasiques organiques, tels que l'acide acétique anhydre et l'acide benzoïque anhydre :



$$Ph\,Cl^3\,O^2 + 3\,(Na\,O,\,C^4\,H^3\,O^3) = 3\,Na\,O,\,Ph\,O^5 + 3\,(C^4\,H^3\,O^2\,Cl)$$
$$C^4\,H^3\,O^2\,Cl + Na\,O,\,C^4\,H^3\,O^3 = Na\,Cl + C^8\,H^6\,O^6.$$

Nous avons vu qu'on prépare par ce même moyen l'anhydride azotique.

ARSENIC.

L'arsenic est un corps gris qui a les caractères physiques des métaux et les propriétés chimiques du phosphore.

Historique. — L'arsenic était déjà connu de Geber au huitième siècle. Albert le Grand indiqua le moyen de le retirer de son sulfure; Brandt et Macquer, à la fin du siècle dernier, étudièrent ses propriétés principales, et le classèrent parmi les métaux.

484. **Propriétés physiques.** — Il ressemble aux métaux par ses caractères physiques; mais ses analogies avec le phosphore au point de vue chimique ne permettent pas de le séparer de ce dernier.

Il est gris d'acier, très-brillant. Il se casse avec facilité, et peut même se piler dans un mortier métallique. Sa densité est 5,75. Sa texture est cristalline; quand on le chauffe vers le rouge sombre, il se volatilise sans devenir liquide, et il se solidifie en rhomboèdres brillants, si le refroidissement est lent. Sa densité de vapeur est 10,38.

On l'obtient à l'état liquide, en le chauffant dans un tube en verre peu fusible, scellé à la lampe et renfermé à frottement dans un tube en fer : le verre soutenu par le métal, résiste à la chaleur sans se déformer. L'arsenic se réduit partiellement en vapeur, et cette vapeur exerce une pression sur la portion d'arsenic non sublimée, qui prend l'état liquide.

485. **Propriétés chimiques.** — L'arsenic se ternit à l'air, même à la température ordinaire; une dissolution de chlore lui rend son brillant. On le conserve intact en le tenant enfermé dans des flacons pleins d'eau bouillie.

Quand on jette sa poussière sur des charbons incandescents, elle se vaporise en donnant des fumées blanches d'acide arsé-

nieux, $As O^3$. Cet acide n'est pas le seul corps qui se produise dans cette circonstance, car les fumées ont une odeur d'ail très-prononcée, et l'on a constaté que la vapeur d'arsenic et la vapeur d'acide arsénieux étaient inodores. On attribue en général cette odeur à des traces d'un oxyde inférieur de l'arsenic. D'autres pensent qu'elle provient d'un peu d'arséniure d'hydrogène formé par l'action de l'air humide sur l'arsenic volatilisé.

L'arsenic chauffé au rouge dans l'air, ou dans l'oxygène, brûle avec une flamme livide. La combustion est peu active et s'arrête bientôt, parce que l'acide arsénieux produit, qui se dépose sur l'arsenic, le soustrait à l'action de l'oxygène.

Un oxydant plus énergique, l'acide azotique concentré et bouillant, le transforme en acide arsénique, $As O^5$.

L'arsenic prend feu dans le chlore et produit des fumées blanches de chlorure d'arsenic, $As Cl^3$.

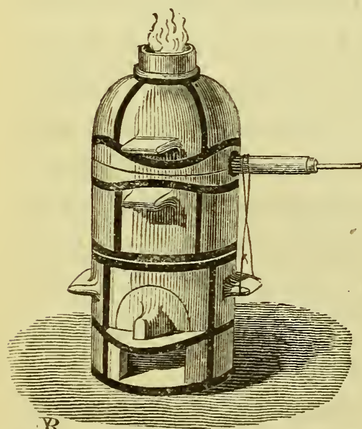
486. **Équivalent.** — L'équivalent de l'arsenic est 75, parce que c'est le poids 75 d'arsenic qui s'unit : à 5 équivalents d'oxygène pour former l'acide arsénique, analogue à l'acide phosphorique, et à 3 équivalents d'hydrogène pour produire l'hydrogène arsénié, analogue à l'hydrogène phosphoré $Ph H^3$.

Cet équivalent a été déterminé au moyen du chlorure d'arsenic $As Cl^3$ (490).

Cet équivalent représente 1° de vapeur (491).

Préparation. — On retire l'arsenic des arséniures et des arséniosulfures naturels, et l'on emploie d'ordinaire le mispickel, $Fe As, Fe S^2$. Cet arséniosulfure est introduit et chauffé avec des fragments de tôle ou de fonte dans des tuyaux en terre, dont l'ouverture pénètre dans d'autre tuyaux refroidis par l'air extérieur. Le soufre reste dans les tubes chauffés, à l'état de sulfure de fer, et l'arsenic distille.

On le purifie dans les laboratoires par une sublimation dans une cornue en grès (77, 2°) (*fig.* 208).



(Fig. 208.)

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'ARSENIC.

487. On connaît deux composés oxygénés de l'arsenic. Ces corps sont acides, et correspondent à l'acide phosphoreux et à l'acide phosphorique.

Ce sont :

	l'acide arsénieux,	$Az\,O^3$,
et	l'acide arsénique,	$Az\,O^5$.

Le premier est plus stable que le second, l'inverse a lieu pour les acides du phosphore. Les deux acides de l'arsenic sont ramenés à l'état d'arsenic quand on les calcine avec du charbon, ou dans un courant de gaz hydrogène. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, ils fournissent de l'hydrogène arsénié.

ACIDE ARSÉNIEUX.

SYNONYMES : arsenic, mort aux rats.

$$As\,O^3 = 99.$$

$As =$	75,76....	75....	1^v
$O^3 =$	24,24....	24....	3^v
$As\,O^3 =$	100,00....	99....	1^v

Corps solide, dimorphe, volatil, toxique.

Rôle chimique. Agent réducteur.

Propriétés. Acide vitreux. Acide porcelanique. — L'acide arsénieux est un corps solide, blanc, qui se volatilise vers le rouge sans se fondre. La densité de sa vapeur est 13,850.

Lorsque sa vapeur se condense avec lenteur sur un corps froid, elle forme des octaèdres réguliers. Si la température à laquelle a lieu la condensation est entre 200° et 400°, les cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits, qu'on obtient aussi à la température ordinaire, lorsqu'on fait cristalliser l'acide

arsénieux, soit dans une liqueur alcaline, soit dans une solution acide.

Quand la vapeur d'acide arsénieux se condense dans un vase chauffé à une température voisine de son point de fusion, elle fournit, au lieu de cristaux, une masse qui a toutes les apparences du verre, ce qui lui a fait donner le nom d'acide *vitreux*. On peut dans une même expérience, à l'aide de la chaleur seule, mettre en évidence ces trois formes de l'acide arsénieux, en chauffant de l'acide arsénieux dans un tube bouché dont le fond plonge dans un bain de sable. Les couches sublimées dans le sable très-chaud sont vitreuses, plus haut, on trouve des prismes, dans le dessus, sont des octaèdres : c'est donc un corps dimorphe. La modification vitreuse n'a de stabilité qu'à une température élevée, car si on l'abandonne à elle-même, elle se change peu à peu, sans altération de poids, en une variété isomérique qui présente l'opacité et l'aspect de la porcelaine, à un degré si marqué qu'on la désigne sous le nom d'*acide porcelanique*. Cette transformation a lieu de la surface au centre, et elle est si lente qu'il est rare de casser un morceau d'acide porcelanique sans trouver une partie vitreuse dans son intérieur. L'opacité de l'acide porcelanique tient à ce qu'il est formé de cristaux microscopiques, enchevêtrés les uns dans les autres ; ces cristaux sont des octaèdres réguliers.

L'acide vitreux se dissout plus rapidement dans l'eau que sa variété isomérique, et il est trois fois plus soluble que lui dans ce liquide.

L'acide vitreux subit la même transformation en présence de l'eau, car une dissolution d'acide vitreux faite à froid laisse déposer à la longue des cristaux d'acide opaque, et au bout d'un certain temps la solution renferme seulement la quantité d'acide qui correspond à la solubilité de l'acide porcelanique.

Inversement, si l'on fait bouillir de l'acide opaque pendant un temps suffisant, il s'en dissout une quantité plus considérable que ne le permet sa solubilité : ce qui prouve qu'il se change en acide vitreux sous l'influence de la chaleur (*M. Bussy*).

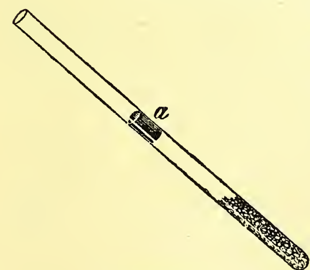
Il résulte de ces faits que l'arrangement des molécules qui fournit l'acide vitreux n'est stable qu'à une température élevée, et que l'arrangement des molécules dans l'acide opaque n'est stable qu'aux températures basses.

Ces deux variétés diffèrent l'une de l'autre, comme les variétés de soufre, par la quantité de chaleur latente qu'elles renferment. Il se dégage de la chaleur au moment de la transformation de l'acide vitreux en acide opaque. Si, le plus souvent, cette chaleur est inappréciable, parce que le passage a lieu très-lentement, il n'en est pas de même dans la circonstance suivante. L'acide arsénieux est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau; lorsqu'on abandonne au refroidissement une solution bouillante d'acide vitreux dans l'acide chlorhydrique, il se dépose des cristaux octaédriques, c'est-à-dire de l'acide opaque, et la formation de chacun d'eux donne lieu à une production de chaleur tellement vive qu'il en résulte un dégagement de lumière.

Des déterminations directes ont établi que l'acide vitreux perd 624 calories par équivalent lorsqu'il se change en acide prismatique, et 1,326 calories quand il se transforme en acide opaque.

La densité de l'acide vitreux est 3,738; celle de l'acide opaque est 3,699. La variété prismatique est plus dense que les deux autres.

488. **Propriétés chimiques.** — L'acide arsénieux est ramené à l'état d'arsenic par le charbon et par l'hydrogène sous l'influence de la chaleur. Mais comme il se soustrait, en se volatilisant, à l'action de l'agent réducteur, il convient de le mêler préalablement à un peu de carbonate de soude dans le fond d'un tube en verre: l'arsenic se sublime sous forme d'un anneau métallique *a* (*fig*. 209).



(Fig. 209.)

L'hydrogène naissant le change en hydrogène arsénié. Il suffit pour obtenir ce résultat d'introduire de l'acide arsénieux dans un appareil producteur d'hydrogène.

Ce corps est changé en acide arsénique par l'ébullition avec l'acide nitrique ou avec l'eau régale. Il réduit le bichromate et le permanganate de potasse.

C'est un acide faible, qui colore en rouge vineux la teinture de tournesol. Il est bibasique.

C'est un poison violent (503).

489. **Composition de l'acide arsénieux.** — Thenard a déterminé le premier la composition de l'acide arsénieux, en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxygène. Le procédé n'a pas l'exactitude du suivant, qui, entre les mains de Pelouze et de M. Dumas, a conduit au nombre 75 pour représenter l'équivalent de l'arsenic.

Ce procédé consiste à décomposer le chlorure d'arsenic par l'eau :



$$As\,Cl^3 + 3\,H\,O = As\,O^3 + 3\,H\,Cl.$$

On opère exactement comme pour le chlorure de phosphore (479), c'est-à-dire on dose le chlore, à l'état de chlorure d'argent, dans un poids déterminé de chlorure d'arsenic, et l'on obtient l'arsenic par différence.

490. **Équivalent de l'acide arsénieux. — Équivalent de l'arsenic.** — L'acide arsénieux présente des analogies incontestables avec l'acide phosphoreux. Ces deux acides sont bibasiques, et l'un et l'autre, soumis à l'influence des réactifs oxydants, donnent naissance à des acides énergiques, polybasiques : l'acide arsénique et l'acide phosphorique.

L'isomorphisme le plus parfait existant entre les phosphates et les arséniates, il convient de représenter par des formules correspondantes ces acides, ainsi que les acides phosphoreux et arsénieux qui leur donnent naissance, puisque ceux-ci fixent, dans cette transformation, une même proportion d'oxygène, qui est les $\frac{2}{3}$ de celle qu'ils renferment. Comme le chlorure d'arsenic échange simplement son chlore contre de l'oxygène, pour donner l'acide arsénieux, $As\,O^3$, il faut admettre que sa formule est $As\,Cl^3$, et qu'il contient $3 \times 35{,}5$ de chlore.

L'analyse précédente montrant que c'est le poids 75 d'arsenic qui est uni à $3 \times 35{,}5$ de chlore dans ce composé, on

en conclut que 75 est l'équivalent de ce corps, et que $75 + 3 \times 8 = 99$ est l'équivalent de l'acide arsénieux, ou l'un de ses multiples. — Si l'on combine l'acide arsénieux aux bases, on constate que c'est ce poids, 99, d'acide arsénieux qui sature deux équivalents de base.

491. **Équivalent de l'arsenic en volume.** — L'équivalent en volume de l'arsenic est un volume :

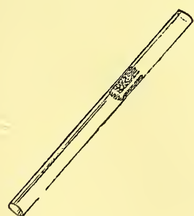
en effet, si l'on retranche de la densité de l'acide arsénieux...	13,850
le triple de la densité de l'oxygène........................	3,318
on obtient un nombre qui se rapproche de la densité de vapeur de l'arsenic..	10,532

L'écart entre ce nombre et celui qui est donné par l'expérience provient de ce que la vapeur de ces corps ne suit pas parfaitement la loi de Mariotte, parce qu'elle est très-rapprochée de son poids de liquéfaction.

492. **Préparation.** — L'acide arsénieux s'obtient, comme produit accessoire, dans la fabrication de divers métaux, et notamment dans celles du nickel et du cobalt.

On grille les minerais de ces métaux, qui sont des arsénio-sulfures, en les chauffant sur la sole d'un fourneau à reverbère où pénètre un vif courant d'air. Le soufre se change en acide sulfureux, l'arsénic en acide arsenieux. Le premier s'échappe dans l'air, le second se condense dans de longs conduits ou dans des chambres, qu'on oblige les fabricants à interposer entre le four et la cheminée d'appel, pour que l'acide arsénieux ne soit pas entraîné avec l'acide sulfureux, et ne retombe pas dans le voisinage.

On le purifie en le soumettant à une nouvelle distillation dans des vases en fonte, mis en communication avec des caisses en bois par des tubes en tôle.


(Fig. 210.)

Caractères de l'acide arsénieux. — L'acide arsénieux se reconnaît aux propriétés suivantes (487) :

1° Il se volatilise quand on le chauffe dans un tube, et il se condense dans les parties froides (*fig.* 210);

2° Sa solution se colore en jaune par l'acide sulfhydrique : la liqueur fournit un précipité jaune d'orpiment, par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Ce sulfure est soluble dans l'ammoniaque et dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

3° Cet acide préalablement saturé par une base précipite les sels d'argent en blanc jaunâtre, et les sels de cuivre en vert : le dernier précipité constitue le vert de Scheele.

Usages. — L'acide arsénieux est employé surtout pour la fabrication du vert de Scheele, et pour celle du vert de Schweinfurt, composé d'arsénite et d'acétate de cuivre.

Le savon de Bécœur, qui sert à conserver les animaux, lui doit cette propriété.

On s'en sert malheureusement encore pour le chaulage des grains, opération qui a pour but de les préserver de la piqûre des insectes.

On en tire parti, comme agent thérapeutique, à doses extrêmement faibles, pour combattre les effets de l'apoplexie et de l'asthme. Il diminue l'oppression chez les asthmatiques. On utilise cette propriété dans certaines contrées montagneuses de l'Autriche ; les habitants en prennent lorsqu'ils ont à accomplir de longues ascensions, et ils en donnent à leurs chevaux. Cette pratique s'exerce, en France, dans la médecine vétérinaire; il paraît que les animaux en éprouvent d'heureux effets, dans le moment au moins, et que souvent même l'aspect luisant de leur robe, l'écume blanche qu'ils ont à la bouche n'ont pas d'autre cause. L'animal retombe dès que l'administration du médicament cesse.

ACIDE ARSÉNIQUE.

$$As\,O^5 = 115$$

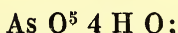
As	=	65,22....	75
O^5	=	34,78....	40
Az O^5	=	100,00....	115

Corps solide, soluble, très-vénéneux. Agent d'oxydation employé en chimie organique.

493. Cet acide existe, comme l'acide phosphorique, à l'état anhydre et à l'état hydraté. Il fournit, comme lui, plusieurs hydrates de basicité différente.

L'acide arsénique anhydre est un corps solide, blanc, fondant au rouge. Il se décompose à une température plus élevée en acide arsénieux et en oxygène, tandis que l'acide phosphorique anhydre reste intact sous l'influence de la chaleur.

Il se dissout en grande quantité dans l'eau, seulement l'action est lente. Cette dissolution abandonnée pendant quelque temps laisse déposer des cristaux déliquescents, dont la formule est :



$$As\,O^5\,4\,H\,O;$$

que l'on doit écrire :



$$As\,O^5\,3\,H\,O + Aq,$$

parce que cet hydrate perd un de ses équivalents d'eau plus facilement que les trois autres, et donne l'hydrate As O^2 3HO, qui se présente en aiguilles très-fines et déliquescentes.

Si l'on chauffe vers 160° ce dernier hydrate, on obtient des prismes très-solubles dans l'eau, qui constituent l'acide As O^5 2 H O. Celui-ci fournit, lorsqu'on le maintient quelque temps à 205°, de petits cristaux nacrés, peu solubles à froid, qui constituent l'acide As O^5 H O.

Tous ces hydrates fournissent quand on les chauffe de l'acide anhydre, réductible en acide arsénieux et en oxygène si la température est suffisamment élevée.

Le charbon, l'hydrogène les ramènent à l'état métallique. L'acide sulfureux les transforme en acide arsénieux. Ce sont des acides très-énergiques, des poisons plus violents que l'acide arsénieux. Ils produisent des ulcères au contact de la peau.

494. **Caractères.** — On reconnaît l'acide arsénique et surtout on le distingue de l'acide arsénieux à l'aide des réactions suivantes (492) :

Il ne se précipite pas, et même il ne se colore pas sous l'influence de l'acide sulfhydrique. La coloration paraîtra si on le fait bouillir avec de l'acide sulfureux.

Saturé par une base, il précipite les sels de cuivre en blanc bleuâtre et les sels d'argent en rouge brique.

L'acide arsénique en solution donne, quand on le chauffe avec une solution de molybdate d'ammoniaque, un précipité jaune, comme le fait l'acide phosphorique.

495. **Composition.** — On détermine sa composition en changeant un poids connu d'acide arsénieux en acide arsénique par l'ébullition avec l'acide azotique. On évapore à sec, on ajoute au résidu un excès d'oxyde de plomb pesé avec soin, on calcine, et on pèse le mélange d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb. On déduit de ce poids la quantité d'acide arsénique formée.

496. **Équivalent.** — On trouve que l'équivalent d'acide arsénieux, 99, fixe 2×8 d'oxygène, et par suite que la formule la plus simple de l'acide arsénique est $As\,O^5$.

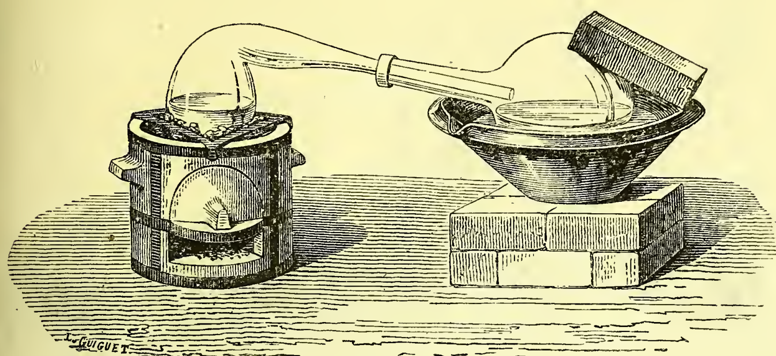
La capacité de saturation, d'une part, l'isomorphisme des arséniates et des phosphates, d'autre part, conduisent à cette formule et au poids 115, pour représenter l'équivalent de l'acide arsénique.

Usages. — On emploie une certaine quantité d'acide arsénique comme rongeant dans l'impression sur étoffes. On en consommait de grandes quantités pour la fabrication du rouge d'aniline; heureusement on tend à le remplacer par d'autres agents oxydants, pour cet usage.

Préparation. — On fait bouillir l'arsenic ou l'acide arsénieux avec une eau régale contenant très-peu d'acide chlorhydrique. Les doses suivantes réussissent très-bien :

8 parties d'acide arsénieux,
24 parties d'acide azotique,
2 parties d'acide chlorhydrique.

L'opération se fait dans une cornue munie d'un récipient (*fig.* 211).



(Fig. 211.)

On cohobe au besoin, on évapore à sec le liquide restant dans la cornue, et on le chauffe au rouge sombre si l'on veut obtenir l'acide anhydre.

CHLORURE D'ARSENIC.

$$As\,Cl^3 = 181{,}5.$$

$As =$	41,35....	75	1^v
$Cl^3 =$	58,65....	106,5....	6^v
$As\,Cl^3 =$	100,00....	181,5....	4^v

497. **Propriété.** — Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, bouillant à 132°. La densité de sa vapeur est 6,3.

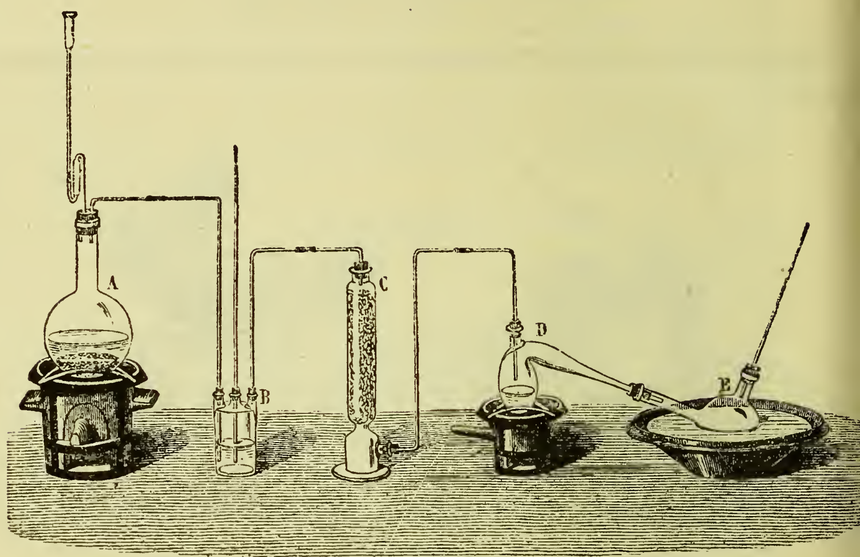
Il se décompose au contact de l'eau :



$$As\,Cl^3 + 3\,H\,O = As\,O^3 + 3\,H\,Cl.$$

Préparation. — On le prépare en dirigeant un courant de chlore sec sur de l'arsenic en poudre, placé dans une cornue. La réaction a lieu à froid; la chaleur qui en résulte suffit,

dans le commencement au moins, pour amener la distillation du chlorure dans le récipient (*fig.* 212).



(Fig. 212.)

498. **Composition.**— Nous avons fait connaître (490) s composition et le procédé par lequel on la détermine.

La formule As Cl^3 correspond à 4 volumes, car un volum de chlorure d'arsenic contient :

$\frac{1}{4}$ vol. vapeur d'arsenic.........	2,60
1 $\frac{1}{2}$ vol. de chlore.............	3,66
Total..........	6,26
La densité théorique est.......	6,30

ARSÉNIURES D'HYDROGÈNE.

Il existe deux combinaisons de l'arsenic et de l'hydrogène L'une est solide, mal définie; on l'obtient, dans diverses cir constances, quand on décompose l'arséniure de potassium par l'eau, ou encore quand on se sert de l'arsenic, comme électrode négative, dans la décomposition de l'eau, etc. La composition de cet arséniure n'est pas connue, et même d'aprè

certains expérimentateurs, ce prétendu arséniure ne serait que de l'arsenic.

La seconde est gazeuse et correspond au phosphure d'hydrogène gazeux, Ph H^3.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSÉNIQUÉ.

As $H^3 = 78$

As =	96,15....	75....	1^v
H^3 =	3,85....	3....	6^v
As H^3 =	100,00....	78....	4^v

Gaz très-vénéneux, décomposable par la chaleur. Il brûle avec une flamme livide.

Historique.— C'est M. Dumas qui a fait l'étude de cette substance. C'est un poison violent; Gehlen, qui en respira quelques bulles, mourut au milieu d'atroces douleurs.

Propriétés.— L'hydrogène arsénié est gazeux, incolore, doué d'une odeur désagréable qui rappelle celle de l'ail. Sa densité est 2,69. L'eau en dissout le cinquième de son volume environ. Il se liquéfie vers — 30.

499. **Action de la chaleur.** — Il se décompose par la chaleur en arsenic et en hydrogène. Si on le fait passer dans un tube de verre peu fusible, chauffé au rouge dans sa partie antérieure, on voit se condenser dans les parties froides un anneau miroitant d'arsenic.

Cette décomposition est utilisée dans les appareils de Marsh et de l'Académie pour la recherche de l'arsenic.

500. **Action de l'oxygène.**— Quand on enflamme l'hydrogène arsénié, le phénomène précédent se complique. Une fois l'arsenic et l'hydrogène isolés, ils s'oxydent au contact de l'air. Deux cas se présentent :

Si l'on enflamme de l'hydrogène arsénié contenu dans une éprouvette, ce gaz se trouve en excès, et l'on obtient de l'eau et de l'arsenic qui se dépose sur les parois de l'éprouvette. L'hydrogène, plus combustible que l'arsenic, absorbe l'oxygène pour sa propre combustion.

Si l'on mêle, au contraire, dans un flacon, de l'hydrogène arsénié avec un excès d'oxygène, et qu'on approche un corps enflammé de l'ouverture du vase, il se produit une violente détonation : on obtient de l'eau et de l'acide arsénieux, qui paraît dans le flacon sous forme d'une fumée, puis d'une poudre blanche.

L'hydrogène arsénié humide abandonné dans un flacon se détruit en fournissant un dépôt brun arsenical.

L'hydrogène arsénié brûle avec une flamme livide.

Le chlore le décompose avec lumière et explosion. On fait arriver le chlore, bulle à bulle ; la réaction est tellement brusque que l'éprouvette pourrait être projetée si l'on agissait avec plusieurs bulles de chlore à la fois.

Le soufre, le phosphore, le potassium, l'étain, etc., s'emparent de l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

Ce gaz est neutre au tournesol. Il n'est pas attaqué par la potasse.

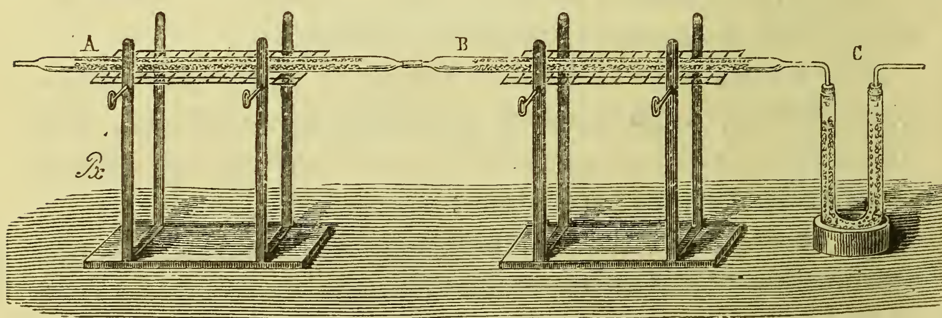
Il est absorbé par le sulfate de cuivre, qui est changé en arséniure. On tire parti de cette propriété pour connaître son degré de pureté, car il renferme toujours de l'hydrogène :



$$\text{As H}^3 + 3\,(\text{Cu O, S O}^3) = \text{As Cu}^3 + 3\,(\text{S O}^3\,\text{H O}).$$

Il réduit les sels d'or, de platine, d'argent et de mercure.

501. **Composition.** — Toutes les propriétés de ce gaz sont celles du phosphure d'hydrogène gazeux (*fig.* 213). On l'ana-



(Fig. 213.)

lyse par le même procédé que ce dernier, et l'on trouve que

sa composition est analogue à la sienne; 1 volume d'arsenic en vapeur et 6 volumes d'hydrogène s'unissent pour former 4 volumes de ce gaz (471).

502. **Équivalent.** — On adopte la formule $As\,H^3$, plutôt qu'un de ses multiples, par suite des analogies de ce corps avec le phosphure d'hydrogène gazeux.

Vérification. — La formule $As\,H^3$

vérifie l'équivalent en poids de l'arsenic.....	75
et l'équivalent en volume »	1.

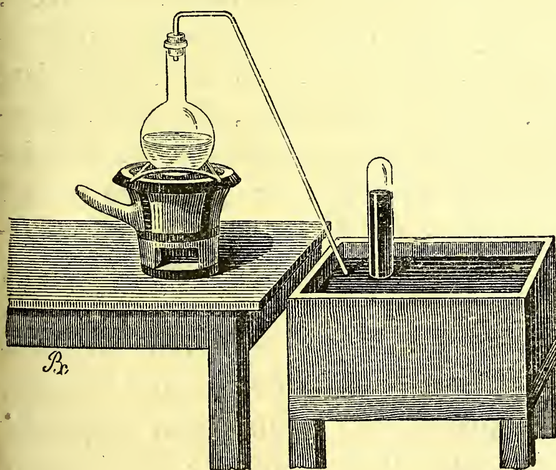
La comparaison des densités vérifie également l'analyse de ce gaz, car si l'on ajoute

au poids d'$\frac{1}{4}$ de volume de vapeur d'arsenic....	2,591
le poids d' 1 volume $\frac{1}{2}$ d'hydrogène...........	0,103
on obtient le nombre.....	2,694,

qui se confond avec la densité de l'hydrogène arsénié.

Préparation. — Ce gaz se produit toutes les fois que les composés oxygénés de l'arsenic rencontrent l'hydrogène naissant. Il s'en forme quand on prépare l'hydrogène avec du zinc arsenical (139).

Pour le préparer, on fond trois parties de zinc avec une partie d'arsenic. L'alliage obtenu est traité par l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau. La réaction a lieu à froid; on l'active par une faible chaleur (*fig.* 214) :



(Fig. 214.)



$$As\,Zn^3 + 3\,(S\,O^3\,H\,O) = As\,H^3 + 3\,(Zn\,O,\,S\,O^3)$$

Il se dégage en même temps de l'hydrogène, car tout le zinc n'est pas combiné à l'arsenic.



$$Zn + SO^3HO = H + ZnO, SO^3.$$

EMPOISONNEMENTS PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX.

503. L'acide arsénieux servait, il y a quelques années, à commettre la majeure partie des empoisonnements, parce qu'on se le procure avec facilité dans le commerce, en raison de ses usages, et parce qu'il se présente sous forme d'une poudre inodore, insipide, blanche et semblable à de la farine.

Aujourd'hui les empoisonnements sont devenus beaucoup plus rares, et c'est le phosphore qui tient la place occupée par l'arsenic dans la statistique criminelle.

On éviterait les empoisonnements par imprudence et beaucoup d'autres si l'autorité forçait les fabricants à colorer l'acide arsénieux par une substance inerte, ou à le dénaturer par tout autre moyen analogue.

L'empoisonnement est mortel si on laisse à l'acide arsénieux le temps d'entrer dans la circulation, et alors il amène une mort rapide au milieu d'atroces douleurs. Dans le cas contraire, on peut le combattre avec de grandes chances de succès.

Soins à donner. — On doit d'abord provoquer des vomissements pour expulser le poison qui se trouve dans l'estomac; ces vomissements se déclarent, du reste, spontanément si la dose de poison est un peu forte. On fait intervenir ensuite les contre-poisons : le peroxyde de fer hydraté, récemment préparé, ou mieux la magnésie faiblement calcinée. Ces corps forment des arsénites insolubles, qui empêchent l'absorption du poison.

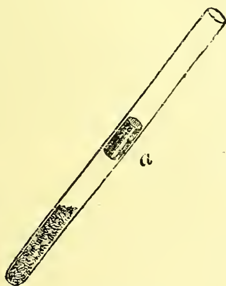
504. **Recherches de l'arsenic.** — La recherche de quantités, même très-faibles, d'arsenic à l'état de composé oxygéné, est extrêmement facile quand cette combinaison est préalablement isolée; elle est, au contraire, difficile s'il se trouve des matières organiques en présence. Le rôle de l'expert est alors double : il doit d'abord séparer l'arsenic des matières organiques, puis reconnaître l'arsenic dans le résidu.

Ses essais devront porter sur les aliments, qu'on suppose avoir produit l'empoisonnement, sur les matières vomies et sur les autres déjections. Si l'expert n'a pas ces matières à sa disposition, il opérera sur les liquides qu'on retirera de l'estomac par l'autopsie, sur l'urine, ou sur le cadavre lui-même. Comme le poison se localise surtout dans le foie, les intestins, l'estomac, il agira de préférence sur ces viscères.

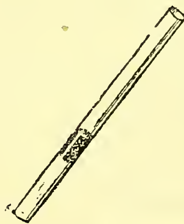
1° *Matière blanche trouvée dans les vases.* L'acide arsénieux, étant lourd et peu soluble dans l'eau, on cherchera s'il ne se trouve pas une poudre blanche dans le fond des vases contenant les liquides précédents. Dans l'affirmative, on soumettra cette matière aux essais suivants :

1° On en chauffera une portion sur un charbon incandescent : l'acide arsénieux se volatilisera en produisant une fumée blanche accompagnée d'une odeur d'ail caractéristique.

2° On en chauffera au rouge, dans le fond d'un tube bouché, une autre partie, préalablement broyée avec un peu de charbon et avec des traces de carbonate de soude ou, plus simplement, avec du cyanure de potassium : l'arsenic sera réduit et sublimé dans les parties froides du tube, sous forme d'un anneau miroitant. Cet anneau se déplacera dans le tube sous l'influence de la chaleur (*fig.* 215).



(Fig. 215.)

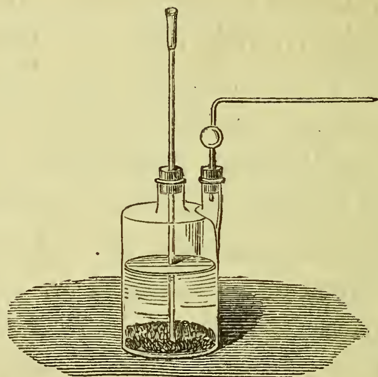

(Fig. 216.)

3° On coupera ce tube au-dessus du mélange charbonneux, et on chauffera l'anneau; celui-ci brûlera et se sublimera dans les parties froides sous forme d'un enduit blanc, cristallin, d'acide arsénieux (*fig.* 216).

4° On dissoudra ce sublimé dans l'eau, et l'on recherchera les caractères de l'acide arsénieux.

5° On essayera cette matière dans l'appareil de Marsh.

505. **Appareil de Marsh.** — Cet appareil, qui porte le nom de son inventeur, se compose d'un flacon, d'un demi-litre environ, auquel est adapté un tube recourbé (fig. 217). On place



(Fig. 217.)

dans le flacon de l'eau et du zinc non arsenical, puis on y fait tomber peu à peu de l'acide sulfurique pur. Au bout de cinq à dix minutes, l'air s'est dégagé ; on enflamme le jet d'hydrogène, et l'on écrase la flamme avec un corps froid et blanc, comme une soucoupe en porcelaine. Ce vase doit rester parfaitement blanc.

On introduit alors dans l'appareil les grains blancs dissous ou délayés dans un peu d'eau. S'il y a de l'arsenic, la flamme s'allonge aussitôt et devint livide ; le dégagement s'accélère et la soucoupe, introduite dans le milieu de la flamme, se recouvre d'un dépôt brun d'arsenic (499).

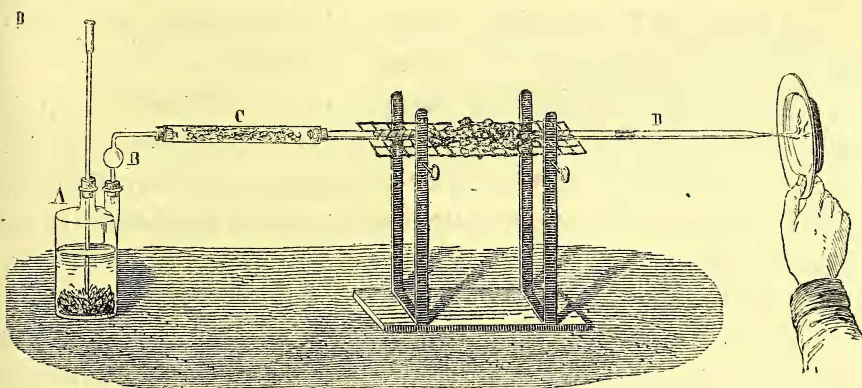
Ce procédé est d'une grande sensibilité, mais il est clair que l'arsenic, qui se trouve dans les parties extérieures de la flamme, est brûlé à l'état d'acide arsénieux, et que la soucoupe n'arrête que la fraction de l'arsenic qui est mise en liberté dans le milieu de la flamme.

Une commission de l'Académie des sciences a apporté quelques modifications à l'appareil de Marsh. A leur aide, on évite ces pertes et la cause d'erreur suivante :

L'hydrogène entraîne avec lui de petits globules de la li-

queur de laquelle il s'échappe. Cette liqueur contient du sulfate de zinc; ce sulfate de zinc, réduit dans la flamme, se change en oxysulfure de zinc, qui se dépose sur la soucoupe à l'état d'un enduit brun. Dans le cas où cette liqueur renfermerait quelque matière organique, il en résulterait du charbon qui noircirait également la soucoupe. Ces dépôts pourraient, entre des mains peu exercées, faire croire à la présence de l'arsenic.

506. **Appareil de l'Académie**[1]. — Il se compose (fig. 218) :



(Fig. 218.)

D'un flacon A, producteur d'hydrogène;

D'un tube B, recourbé, portant une boule;

D'un tube plus large C, contenant de l'amiante destinée à retenir les globules;

D'un tube de petit diamètre D, qu'on chauffe au rouge sur une longueur d'un décimètre environ.

L'hydrogène arsénié est décomposé, et l'arsenic se condense dans les parties froides et en un anneau miroitant. On enflamme le jet d'hydrogène; s'il contient de l'hydrogène arsénié, on peut, en écrasant la flamme, y recueillir encore de l'arsénic sur une soucoupe.

On agit sur ces taches, ou sur l'anneau, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Il n'y a qu'un seul corps, l'antimoine, qui puisse, dans ces

[1] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XII, p. 1076.

conditions, donner, comme l'arsenic, un anneau métallique, ou une flamme déposant un corps solide. On reconnaîtra l'antimoine sans difficulté : la tache et l'anneau ne sont pas volatils, ils sont noirs au lieu d'être bruns, ils ne se dissolvent pas dans une solution d'hypochlorite alcalin.

Pour plus de certitude, on dissoudra l'anneau ou la tache dans une petite capsule de porcelaine contenant quelques gouttes d'acide azotique. On évaporera très-lentement à sec, et l'on ajoutera un petit cristal de nitrate d'argent, puis une goutte d'eau, dans le fond de la capsule. On n'apercevra rien dans le cas de l'antimoine, tandis qu'il se formera un précipité rouge-brique si la matière est de l'arsenic.

L'expert doit, d'ailleurs, essayer ses réactifs avec le plus grand soin, faire fonctionner, à côté de son appareil, un appareil semblable, chargé avec les mêmes réactifs, mais ne renfermant que la matière supposée contenir le poison. Il s'assurera que ce dernier ne donne naissance à aucune tache, ni à aucun anneau.

On peut amener aussi la matière à l'état de sulfure. Le sulfure d'arsenic est jaune clair, celui d'antimoine est jaune orangé ; le premier est soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que le second est insoluble dans l'ammoniaque et soluble dans l'acide chlorhydrique.

507. 2° *Aliments, matière de déjection.* — On exprime les matières au fond desquelles on a trouvé les grains blancs dont on vient de déterminer la nature ; on met de côté la partie solide, et l'on évapore le liquide.

Ceci fait, on opère isolément sur chacun de ces produits pour en chasser les matières organiques. A cet effet, l'on les mêle avec le cinquième de leur poids d'acide sulfurique, dans une cornue en verre munie d'un récipient dont les parois sont humectées d'eau, et l'on calcine à une température aussi basse que possible. On obtient un charbon qu'on fait bouillir avec de l'eau, renfermant quelques gouttes d'acide azotique, pour oxyder l'arsenic réduit par le charbon, on filtre, puis on essaye ce liquide, ainsi que celui qui a distillé, dans l'appareil de Marsh. Le plus souvent on opère la calcination dans

une capsule en porcelaine, mais dans ce cas il faut chauffer très-lentement et très-peu pour ne pas perdre de l'arsenic par volatilisation (*Flandin et Danger*).

3° *Viscères.* Les viscères, coupés en très-petits morceaux, sont carbonisés de la même façon, et les liquides obtenus sont essayés par les mêmes moyens. On en prend environ 150 à 250 grammes.

Au lieu de calciner les matières organiques on peut les brûler.

Un bon moyen est dû à MM. Malaguti et Sarzeau. On chauffe les matières, avec de l'eau régale, dans une cornue munie d'un récipient contenant un peu d'eau. L'arsenic distille, en partie, à l'état de chlorure : on recherche l'arsenic dans les deux liquides.

Cette dernière manière d'opérer est excellente; elle réussit dans les conditions les plus défavorables, lorsque, par exemple, on opère la recherche de l'arsenic dans des cadavres enterrés depuis longtemps.

Un autre, non moins bon, recommandé par Duflos, consiste à chauffer les matières dans une capsule de porcelaine avec de l'acide chlorhydrique pur auquel on ajoute peu à peu du chlorate de potasse (377).

BORE. SILICIUM. CARBONE.

L'analogie que présentent ces trois corps a été annoncée, on peut dire pressentie, par M. Dumas, dès 1840, car il réunissait l'étude de ces substances et en constituait une quatrième famille. Ces prévisions ont été confirmées par les travaux accomplis dans ces dernières années. Les analogies du silicium et du carbone sont manifestes; celles du bore et du silicium sont assez faibles, et le bore doit être considéré comme un lien entre les corps de la famille du phosphore et ceux de la famille du carbone, qui devrait contenir, en outre, le zirconium, le titane et même l'étain, de même qu'il conviendrait de placer l'antimoine et même le bismuth dans la famille du phosphore.

BORE.

Bo = 11.

Corps infusible, fixe. Il se présente à l'état amorphe et à l'état cristallin. C'est un agent réducteur énergique.

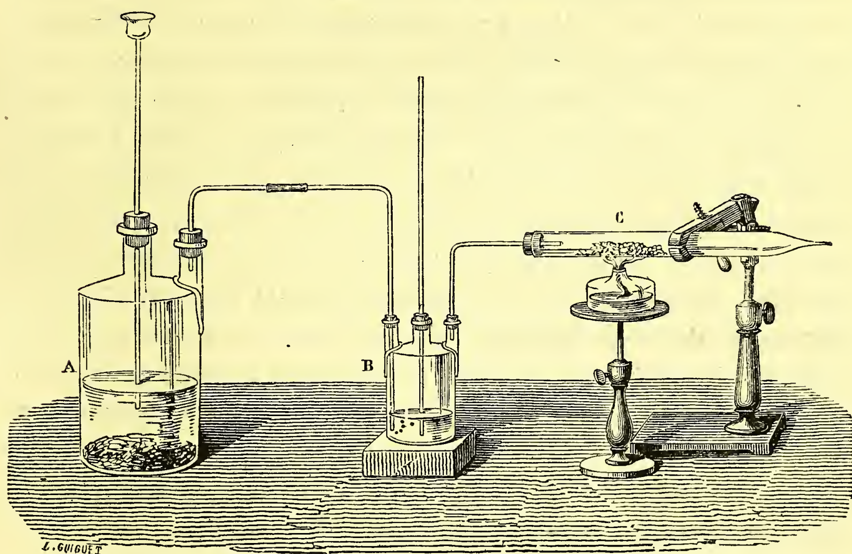
BORE AMORPHE.

Historique. — Il a été découvert, à la même époque, par Gay-Lussac et Thenard, en France, et par Davy, en Angleterre.

508. **Propriétés.** — Le bore est une poudre verdâtre qui a résisté aux températures dont nous disposons. Il s'enflamme facilement dans l'oxygène en donnant de l'acide borique. Il décompose l'eau, vers le rouge, en fournissant ce même acide et de l'hydrogène.

Chauffé au rouge sombre dans un courant d'azote (188), il absorbe ce gaz avec un dégagement de chaleur et de lumière, et il produit une substance cristalline, l'azoture de bore.

Si l'on remplace l'oxygène ou l'azote par l'air ou par un composé oxygéné de l'azote, les deux éléments, azote et oxygène, s'unissent au bore. Il en résulte de l'acide borique et de l'azoture de bore. L'expérience réussit bien avec le bioxyde d'azote. La réaction s'accompagne d'une lumière éblouissante (*fig.* 219).



(Fig. 219.)

A, flacon producteur de bioxyde d'azote.

B, flacon contenant de l'acide sulfurique pour dessécher le gaz.

C, tube en verre, très-peu fusible, contenant le bore amorphe.

Le bore brûle dans l'ammoniaque en fournissant de l'hydrogène et de l'azoture de bore.

Il s'unit directement au soufre pour former le sulfure de bore, $Bo\,S^3$; ce dernier corps se produit aussi quand on chauffe le bore dans un courant d'acide sulfhydrique.

Il est attaqué facilement par le chlore, le brome et l'iode, par l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique. Il en résulte du chlorure, du bromure et de l'iodure de bore; avec les hydracides, il se produit en outre un dégagement d'hydrogène.

Le bore est un agent de réduction énergique. Non-seulement il réduit les composés oxygénés, mais encore il attaque le sulfure de plomb, les chlorures de plomb, de mercure, etc., et il les ramène à l'état métallique en s'emparant du soufre et du chlore.

509. **Préparation du bore amorphe.**— On chauffe au rouge un creuset de fer, et l'on y projette un mélange de 100 grammes d'acide borique fondu, pulvérisé, et de 60 grammes de sodium coupé en petits fragments. On ajoute sur le mélange 50 grammes de chlorure de sodium fondu, et l'on bouche le creuset. On entend bientôt une décrépitation qui annonce que la réaction s'opère; quand elle est terminée, on chauffe plus fortement pour fondre la masse. Une fois fondue, on l'agite avec un ringard en fer, et on la coule dans une terrine contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique : le chlorure de sodium et le borate de soude formés se dissolvent, et il reste une poudre de bore qu'on filtre, qu'on lave et qu'on dessèche à une douce chaleur. Il faut même terminer la dessiccation à la température ordinaire, parce que le bore, qui est très-combustible, pourrait prendre feu.

On avait annoncé l'existence d'une variété de bore (*bore graphitoïde*) cristallisée en lames hexaédriques. Ce corps est une combinaison de bore et d'aluminium.

BORE CRISTALLISÉ, ADAMANTIN.

Historique. — Cette variété a été découverte par MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler.

510. **Propriétés physiques.** — Ce corps est transparent, rarement incolore; sa couleur varie du jaune clair au rouge-grenat. Sa densité est 2,69. Son pouvoir réfringent ne peut être comparé qu'à celui du diamant. Sa dureté se rapproche

de la sienne, car il raye le rubis et il peut servir à polir le diamant.

Il est cristallisé dans le premier système cristallin, comme le diamant de charbon, et il affecte aussi des formes très-complexes de ce système. Il contient toujours 2 à 5 pour 100 de carbone, et l'on remarque que sa transparence croît avec la quantité de carbone. Si l'on rapproche ce fait de cet autre, qu'il suffit d'introduire des traces de charbon amorphe dans une masse vitreuse pour lui enlever sa transparence, on est amené à penser que le carbone se trouve probablement dans le bore cristallisé à l'état de diamant.

Propriétés chimiques. — Le bore cristallisé ne brûle dans l'oxygène qu'avec une extrême difficulté, et l'action s'arrête presque aussitôt parce qu'il se forme à la surface un vernis d'acide borique, qui préserve le reste de l'oxydation.

Il se gonfle, comme le diamant ordinaire, avant de se brûler, probablement en se changeant en bore amorphe.

Les acides simples, l'eau régale, sont sans action sur lui. Il brûle au rouge dans le gaz chlore : propriété qui le différencie du diamant de charbon. Il est attaqué par la potasse et la soude, libres ou carbonatées et par les bisulfates alcalins lorsqu'on porte ces mélanges au rouge vif.

Préparation. — On introduit dans un creuset de charbon 100 grammes d'acide borique fondu et 80 grammes d'aluminium. On place ce creuset avec du charbon pilé dans un autre creuset de plombagine, et l'on chauffe pendant cinq heures à la température la plus haute possible.

L'acide borique est réduit; le bore se dissout d'abord dans l'aluminium, puis, se trouvant en excès, il s'en sépare en cristaux.

Le creuset étant refroidi, on le casse : on trouve au dessous d'une couche vitreuse de borate d'alumine une masse caverneuse, formée d'aluminium dans lequel sont implantés des cristaux de bore. On la traite successivement par des solutions de soude, d'acide chlorhydrique, d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, qui enlèvent l'aluminium, l'acide borique, l'alumine, le fer et le silicium. Le bore reste inaltérable.

511. **Équivalent du bore.** — L'équivalent du bore est 11, parce que c'est la quantité de bore qui entre dans l'équivalent 35 de l'acide borique, Bo O^3 (516)..

COMPOSÉ OXYGÉNÉ DU BORE.

On n'en connaît qu'un seul : c'est l'acide borique.

ACIDE BORIQUE.

Bo $O^3 = 35$.

SYNONYMES : Sel sédatif de Homberg. Acide boracique.

Bo =	31,40....	11
O^3 =	68,60....	24
Bo O^7 =	100,00....	35

Acide fusible, à peu près fixe, vitrifiable. Acide faible.

Historique. — L'acide borique a été découvert par Homberg, qui l'obtint en distillant le borax (*borate de soude*) avec le sulfate de fer. Gay-Lussac et Thenard établirent sa composition.

512. **Propriétés physiques.** — L'acide borique cristallise en lamelles incolores, renfermant 43,6 pour 100 d'eau; leur formule est Bo O^3, 3HO.

Quand on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation, puis il devient pâteux et se boursoufle en perdant cette eau. Sous l'influence d'une température plus élevée, il devient anhydre et il fond; on peut alors le couler et l'étirer en fils. Une fois solidifié, il se présente sous la forme d'un verre transparent qui se fendille pendant le refroidissement et se réduit en fragments. Abandonné à lui-même, il devient opaque, en cristallisant, mais cette transformation est très-lente. Si on le laisse dans l'air humide, il se recouvre d'un hydrate pulvérulent.

C'est un des acides les plus fixes qu'on connaisse. Cependant, chauffé à la température élevée des fours à porcelaine,

il se vaporise à la longue, et Ébelmen a tiré parti de cette propriété pour la reproduction artificielle de l'alumine, du rubis spinelle et d'autres espèces minérales (78).

Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'eau; une solution d'acide borique, saturée à l'ébullition, laisse déposer à la température ordinaire la majeure partie de son acide, car il se dissout dans 12,5 p. d'eau à 100° et dans 35 p. à 10°. On tire parti de cette grande différence de solubilité pour le préparer et pour le purifier.

Quand on fait bouillir cette solution aqueuse, l'eau en entraîne une proportion notable. L'alcool le dissout mieux que l'eau. Il se forme, dans cette circonstance, des éthers boriques qui sont volatils; ce qui explique comment il distille beaucoup d'acide borique lorsqu'on fait bouillir ses solutions alcooliques.

513. **Propriétés chimiques.** — L'acide borique est un acide faible, qui colore, dans les conditions ordinaires, la teinture du tournesol en rouge vineux. M. Malaguti a montré que si la quantité d'acide borique est considérable, relativement à la quantité de tournesol, on obtient le rouge pelure d'oignon.

Cet acide colore en brun le papier de curcuma, comme le font les alcalis; c'est une réaction très-sensible.

A la température ordinaire, il est, en général, chassé de ses sels par les autres acides; cependant il décompose les carbonates. A une température élevée, au contraire, il déplace de leurs sels la plupart des acides, en raison de sa fixité considérable. Cette réaction inverse vérifie les lois de Berthollet (98).

L'acide borique fondu dissout les oxydes métalliques, en prenant des couleurs diverses dont on tire parti pour reconnaître ces oxydes. Ainsi, des traces d'un oxyde ou d'un sel de manganèse jetées dans de l'acide borique fondu le colorent en violet, le chrôme le teint en vert, le cobalt en bleu, etc.

Il n'est attaqué ni par l'hydrogène, ni par le charbon, ni par le chlore, ni par le soufre employés isolément, tandis que si l'on dirige un courant de chlore sec ou de sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon, on obtient du chlorure de bore ou du sulfure de bore.

Quand on le chauffe avec un métal alcalin, celui-ci s'empare de son oxygène, et du bore amorphe est mis en liberté (508).

514. **Caractères distinctifs.** — Si l'on mouille du papier de curcuma avec une solution, même très-étendue, d'acide borique ou d'un borate acidulé, et qu'on chauffe légèrement ce papier pour le sécher, il prend une teinte rouge brun, très-manifeste.

Il donne à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme verte.

Chauffé avec un peu de spath fluor et d'acide sulfurique, il répand d'épaisses fumées de fluorure de bore.

515. **Composition de cet acide.** — On l'a déterminée en oxydant un poids connu de bore et en pesant l'acide borique produit.

Cette opération peut se faire, soit en chauffant le bore amorphe dans un courant de gaz oxygène, soit en le traitant par l'acide azotique. Dans ce dernier cas, il faut, une fois la dissolution opérée, faire bouillir la liqueur avec un poids connu d'oxyde de plomb, et chauffer à sec le résidu pour détruire l'azotate de plomb.

Soit b, le poids de bore,
b' le poids d'oxyde de plomb,
et b'', le poids de borate de plomb et d'oxyde de plomb,
$b'' - (b' + b)$ sera le poids d'oxygène fixé par le poids b de bore.

On n'a pas pu se servir du chlorure de bore pour fixer cet équivalent, parce que, malgré tous les soins possibles, sa préparation ne paraît pas le donner absolument pur.

516. **Équivalent de l'acide borique et du bore.** — Le nombre des combinaisons du bore est très-restreint. Ces combinaisons n'offrent pas d'analogie avec celles des autres corps : aussi les chimistes sont-ils embarrassés pour la fixation de l'équivalent du bore.

Nous avons vu que, lorsqu'il en est ainsi, on prend pour équivalent du corps la quantité qui entre dans l'équivalent des acides auxquels il donne naissance (62). Or le bore ne forme qu'un seul acide, l'acide borique. L'étude des bo-

rates est loin d'être complète ; les mieux connus sont les borates de soude.

Dans l'un d'eux, 31 de soude sont unis à 35 d'acide, et ces 35 contiennent :

11 de bore
et 24 d'oxygène
35

Si on admet que ce borate est le sel neutre,

1° l'équivalent de l'acide est 35,
2° » du bore est 11,
3° la formule de l'acide est $Bo\,O^3$,
4° dans les borates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1.

Dans l'autre borate, 31 de soude sont unis à 70 d'acide borique. Ces 70 contiennent :

22 de bore
et 48 d'oxygène
70

Si l'on admet que ce sel est le borate neutre,

1° l'équivalent de l'acide borique est $70 = 2 \times 35$
2° » du bore est $22 = 2 \times 11$
3° la formule de l'acide borique est $Bo\,O^6$,
4° dans les borates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 6 : 1.

On considère généralement aujourd'hui le premier de ces sels comme le sel neutre et alors le second devient un biborate.

Ceux qui envisagent le second de ces sels comme le sel neutre donnent à l'acide borique la formule $Bo\,O^6$, et prennent 22 pour l'équivalent du bore. Le premier sel est alors un borate basique.

Dans l'origine, Berzélius avait admis la première hypothèse, afin que le borate le mieux étudié, le plus important, celui que la nature nous offre tout formé (*le borax*), fût le sel

neutre. La découverte du borate d'argent, $Ag O, Bo O^3$, et de plusieurs autres borates, de la forme $M O, Bo O^3$, l'amena à changer d'opinion, et en général on considère maintenant ces derniers comme les borates neutres.

État naturel. — L'acide borique existe dans la nature à l'état de borate de soude (*tinkal*), de borate de magnésie (*boracite*), de borosilicate de chaux, et d'acide borique libre.

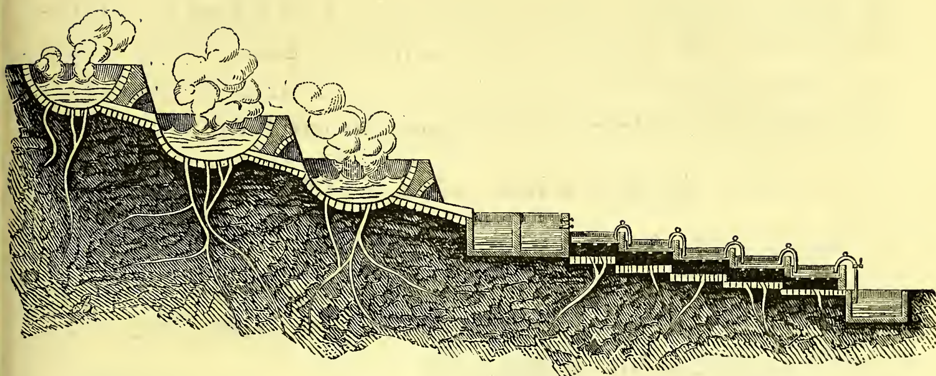
On a trouvé d'abord ce dernier dans le cratère de certains volcans ainsi qu'aux environs de Sassô, ce qui lui a fait donner, par les minéralogistes, le nom de *sassolin*. En 1776, on a reconnu qu'il se dégage, mêlé à de la vapeur d'eau et à d'autres gaz, du sol d'une partie de la Toscane, et l'on en extrait annuellement près de 1,300,000 kilogrammes. Depuis cette époque, on l'a rencontré combiné à des bases dans une foule d'eaux minérales, de roches et de produits naturels (776).

517. **Extraction.** — Autrefois on le retirait du borax de l'Inde. On l'extrait aujourd'hui surtout de la Toscane, et c'est avec cet acide naturel qu'on fabrique le borax.

Le sol de cette partie de la Toscane est rempli de crevasses desquelles s'échappent sans cesse des jets gazeux (*suffioni*) dont la température est voisine de 100°.

Il s'était formé naturellement de petits lacs (*lagoni*) autour de certains de ces jets. L'eau de ces lagoni contenait, entre autres substances, de l'acide borique; on a recueilli d'abord cette eau pour en retirer l'acide borique, puis, imitant la nature, on a creusé des bassins autour de ces crevasses et on les a remplis d'eau (*fig.* 219 *bis*).

On dispose ces lagoni en gradins, de façon qu'on puisse faire passer facilement les liquides de divers bassins les uns dans les autres, et l'on fait arriver de l'eau pure dans le bassin supérieur. Au bout de vingt-quatre heures, cette eau contient environ 1 pour 100 d'acide borique, et sa température est voisine de l'ébullition. On l'écoule dans le bassin immédiatement inférieur, puis, au bout du même laps de temps, dans les bassins qui suivent. Quand elle sort du bassin inférieur, elle est suffisamment concentrée; on la dirige dans les réservoirs, où elle s'éclaircit, puis dans des chaudières en plomb, disposées



(Fig. 219 *bis.*)

en gradins, où elle se concentre. Cette opération se fait sans aucun frais, en utilisant la chaleur que dégagent d'autres jets gazeux qu'on fait rendre sous les chaudières.

Lorsque la liqueur arrive à la dernière chaudière, elle est assez concentrée pour cristalliser; on l'abandonne dans des cristallisoirs, on égoutte les cristaux, et on les dessèche dans des étuves chauffées par d'autres jets.

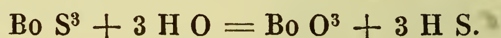
Chaque année, on évapore ainsi plus de 120 millions de kilogrammes d'eau, et on produit plus de 1,300,000 kilogrammes d'acide borique, sans faire usage d'aucun moteur, sans consommer de combustible.

Ces merveilleux résultats ont été réalisés par M. de Larderel. Aujourd'hui ce sol, impropre à toute exploitation agricole, est utilisé en même temps qu'il est assaini par l'écoulement qu'on a donné aux eaux qui le changeaient en marécages avant qu'on exploitât l'acide borique.

Les gaz qui s'échappent du sol toscan renferment de l'acide sulfhydrique, de l'acide carbonique, de l'azote, de l'hydrogène protocarboné, de l'hydrogène, etc. (*MM. Ch. Deville* et *Leblanc*). Ils entraînent non-seulement de l'acide borique, mais encore de l'acide chlorhydrique, des matières organiques, des sulfates d'ammoniaque, de chaux, d'alumine et de fer, de sorte que les cristaux d'acide borique renferment 18 à 25 pour 100 de matières étrangères.

Il est difficile d'admettre, en raison de la faible volatilité

de l'acide borique, que ce corps arrive tout formé de l'intérieur du sol. M. Dumas a, dans l'origine, émis l'opinion que cet acide pourrait bien provenir de la présence du sulfure de bore dans le sol et de sa décomposition par l'eau :



$$Bo\,S^3 + 3\,H\,O = Bo\,O^3 + 3\,H\,S.$$

Depuis cette époque on a préparé le sulfure de bore, et l'on a constaté que ce composé se détruit par l'eau : la présence de l'acide sulfhydrique dans les jets gazeux donne un grand poids à cette opinion.

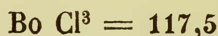
Purification. — Pour purifier cet acide borique, on le traite à chaud par du carbonate de soude : l'acide carbonique se dégage et le borax se dissout. La solution est évaporée : et le borax cristallise. On le raffine par plusieurs cristallisations.

Pour retirer l'acide borique de ce sel, on dissout une partie de borax dans deux parties et demie d'eau bouillante, et l'on y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur colore le tournesol en rouge pelure d'oignon.

L'acide borique cristallise par refroidissement; on le lave à l'eau froide et on le fait recristalliser.

Usages. — L'acide borique sert surtout à faire le borax. On l'introduit dans certains verres et dans certaines poteries. On en imprègne la mèche des bougies stéariques : cette mèche, recourbée en dehors de la flamme, se brûle et laisse de petits globules vitreux qui se détachent de la mèche et qui disparaissent au fur et à mesure de la combustion du corps gras.

CHLORURE DE BORE.



$$Bo\,Cl^3 = 117{,}5$$

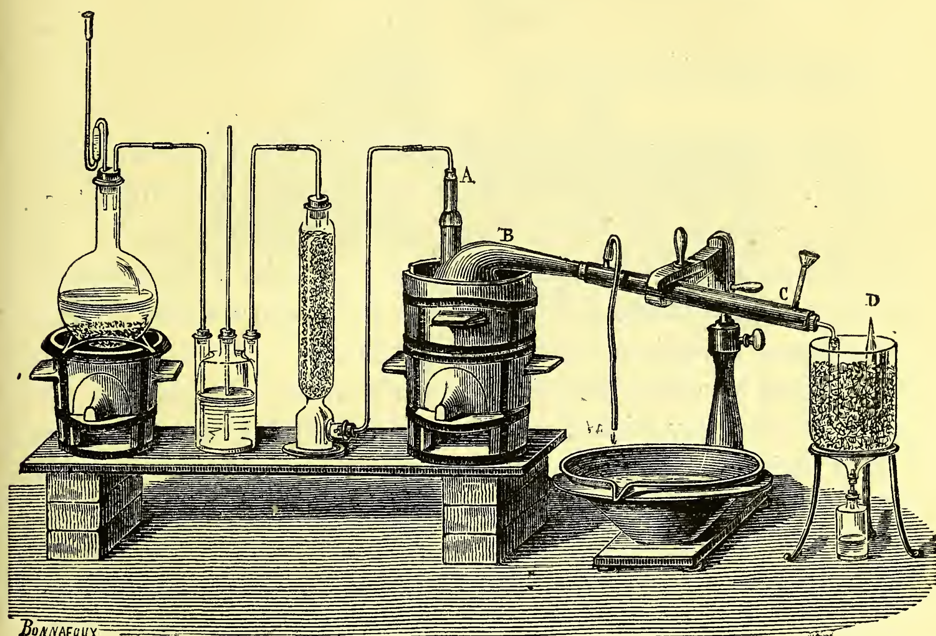
518. **Propriétés.** — C'est un liquide incolore, très-mobile, bouillant à 17°. Sa densité est 1,35. Il est décomposable par l'eau :



$$Bo\,Cl^3 + 3\,H\,O = Bo\,O^3 + 3\,H\,Cl.$$

Préparation. — On le prépare en dirigeant un courant de chlore sur du bore amorphe légèrement chauffé. On l'obtient

aussi en dirigeant un courant de chlore sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge (*fig*. 220). Ce



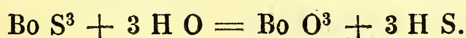
(Fig. 220.)

mélange est placé dans la cornue B, où arrive par le tube A un courant de chlore sec. Les vapeurs du chlorure formé, refroidies par l'eau qui coule dans le manchon C, se condensent dans un tube en U entouré de glace, et tombent dans le flacon qui est au-dessous.

SULFURE DE BORE.

$$Bo\,S^3 = 59.$$

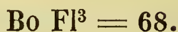
519. **Propriétés.** — C'est un corps solide, blanc, formé de petites houppes cristallines. Il est décomposable par l'eau,



$$Bo\,S^3 + 3\,H\,O = Bo\,O^3 + 3\,H\,S.$$

Préparation. — M. Fremy l'a préparé en dirigeant la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon, fortement chauffé dans un tube en porceaine.

FLUORURE DE BORE.


$Bo\,Fl^3 = 68.$

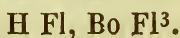
Le plus fumant des gaz connus.

520. **Propriétés.** — Ce corps est gazeux, il a pour densité 2,437. Son avidité pour l'eau est si considérable qu'un morceau de papier introduit dans une éprouvette remplie de fluorure de bore est immédiatement carbonisé : l'hydrogène et l'oxygène de la matière organique s'unissent à l'état d'eau, et cette eau réagit sur le fluorure de bore.

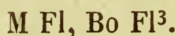
Il fume abondamment à l'air humide. On reconnaîtra si un gaz est sec en y faisant passer quelques bulles de ce gaz; la plus légère trace d'humidité sera mise en évidence par une fumée blanchâtre.

L'eau en absorbe 800 fois son volume en se décomposant. La liqueur obtenue ne paraît pas contenir un composé particulier que l'on décrit dans certains ouvrages, sous le nom d'acide fluoborique, sans le caractériser par des propriétés définies.

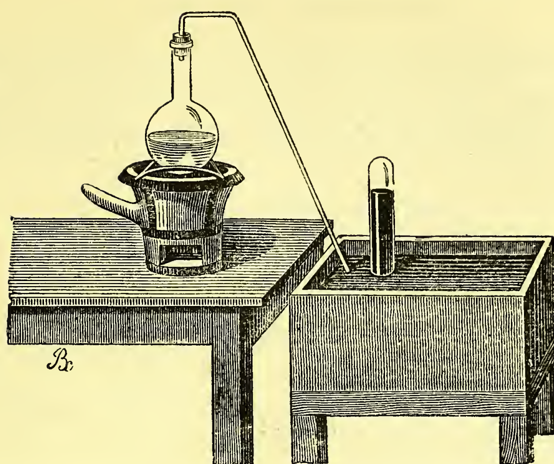
Cette solution dépose de l'acide borique quand on l'étend d'eau, et se change en acide hydrofluoborique :


$H\,Fl, Bo\,Fl^3.$

Cet acide fournit avec les bases des fluoborates,

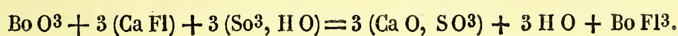

$M\,Fl, Bo\,Fl^3.$

Préparation. — On prépare le fluorure de bore en chauffant dans un ballon en verre 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de spath fluor et 10 parties environ d'acide sulfurique monohydraté (fig. 221).



(Fig. 221.)

On recueille le gaz sur la cuve à mercure.
La réaction s'exprime par l'égalité suivante :



$$BoO^3 + 3\,(CaFl) + 3\,(So^3,\ HO) = 3\,(CaO,\ SO^3) + 3\,HO + BoFl^3.$$

SILICIUM.

Si = 14.

Corps peu fusible, fixe. Il se présente à l'état amorphe et à l'état cristallin. Il offre certaines analogies avec deux métaux, l'étain et le titane.

Historique.— Le silicium amorphe, entrevu par Gay-Lussac et Thenard, a été découvert par Berzélius en 1808.

Le silicium cristallisé a été isolé par M. H. Sainte-Claire Deville.

SILICIUM AMORPHE.

521. **Propriétés.** — C'est une poudre brune qui prend l'état liquide à une température voisine de celle de la fusion de la fonte.

Le silicium qui n'a pas été calciné brûle avec facilité. Il est attaqué par l'acide fluorhydrique, les autres acides sont sans action sur lui.

Il se modifie, comme le carbone, sous l'influence d'une haute température, devient presque incombustible, et cesse d'être attaquable par l'acide fluorhydrique. Il est susceptible, par une très-haute température, de se changer en silicium cristallisé. Ses autres propriétés sont celles du silicium cristallisé.

522. **Préparation.**— Berzélius l'a isolé en chauffant du potassium avec du fluosilicate de potasse.

M. Deville a montré qu'on l'obtient également en dirigeant un courant de chlorure de silicium sur du sodium placé dans

des nacelles chauffées dans un tube de verre peu fusible. Dans les deux cas, on lave le produit avec de l'eau pour séparer le sel soluble formé en même temps que le silicium.

SILICIUM CRISTALLISÉ.

523. **Propriétés.**— Ce corps cristallise comme le diamant dans le système régulier, et même il se présente souvent, comme lui, sous des formes compliquées de ce système.

Il est opaque, irisé, doué d'un éclat métallique très-prononcé, d'une couleur rougeâtre. Sa densité est 2,49. Il est beaucoup moins dur que le carbone et le bore cristallisés.

Il ne s'oxyde pas sensiblement au rouge lorsqu'il est seul, tandis que s'il est mélangé à un carbonate alcalin, il fournit du silicate en dégageant de l'acide carbonique. Cette réaction est assez énergique pour que le silicium décompose même les solutions alcalines concentrées : il se dégage de l'hydrogène, et il se forme un silicate alcalin.

Le chlore l'attaque à chaud et le change en chlorure de silicium.

Tous les acides, à l'exception d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique, sont sans action sur lui à la température ordinaire.

Préparation.— On porte au rouge un creuset de terre, on y jette un mélange de :

3 p. de fluosilicate de potasse,
1 p. de zinc en grenaille,
1 p. de sodium en petits fragments,

puis on le recouvre de son couvercle pour éviter la projection d'une partie de la matière. Lorsque la masse est fondue on l'agite avec un ringard en fer, et l'on chauffe jusqu'à ce que le zinc commence à se volatiliser.

On trouve, en brisant le creuset refroidi, un culot de zinc dans lequel sont implantés des cristaux de silicium que l'on met en liberté, en traitant le culot par l'acide chlorhydrique, qui dissout le zinc.

524. **Équivalent du silicium.**— L'équivalent du silicium est 14, parce que c'est la quantité de silicium qui entre dans l'équivalent 30 de l'acide silicique $Si\,O^2$ (530).

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SILICIUM.

On n'a connu jusqu'à ces dernières années que l'acide silicique $Si\,O^2$. Il en existe aujourd'hui d'autres dont nous dirons quelques mots après l'étude des composés chlorés du silicium

ACIDE SILICIQUE.

SYNONYMES : Silice, quartz.

$$Si\,O^2 = 30$$

Si =	46,65....	14
O^2 =	53,35....	16
$Si\,O^2$ =	100,00....	30

Corps très-peu fusible, fixe, vitrifiable. Acide faible.

525. **État naturel.** — La silice est, avec le carbonate de chaux, la matière qu'on trouve le plus abondamment dans la croûte terrestre.

On la rencontre, à l'état de liberté, constituant le quartz ou cristal de roche, l'améthyste, le silex, le sable siliceux, le grès, la pierre meulière, l'agate, etc.

L'hydrophane, l'opale sont de la silice hydratée.

La silice se rencontre en petite quantité dans les eaux qui coulent à la surface du sol, et en grande quantité dans des jets d'eau chaude d'Islande, nommés *geysers*, qui s'élancent dans l'air à des hauteurs considérables. La silice se sépare de ces eaux sous l'influence du refroidissement, et se dépose en flocons gélatineux, bien différents, par conséquent, des variétés précédentes par leur dureté et par leurs autres propriétés physiques.

La silice est encore beaucoup plus abondante à l'état de si-

licates. La mica, le fedspath sont des silicates qui, réunis au quartz, constituent les roches granitiques.

L'homme sait reproduire aujourd'hui la silice à ces divers états.

De Senarmont est parvenu à former du quartz en cristaux en chauffant dans des tubes scellés du sulfure d'arsenie (*réalgar*) avec une dissolution de bicarbonate et de silicate de soude. L'acide carbonique déplacé par le sulfure met en liberté de la silice gélatineuse qui se dissout dans le liquide d'abord, et qui s'en sépare ensuite à la température élevée où le tube est porté, sous forme de cristaux identiques au quartz de la nature. Nous allons voir (526, 527) comment on obtient artificiellement la silice amorphe et diverses variétés d'hydrate de silice comparables par leur insolubilité ou par leur solubilité dans les alcalis aux variétés naturelles.

526. **Propriétés de la silice. Silice cristallisée.** — Le quartz est cristallisé dans le système rhomboédrique. Il se présente en prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces; les faces présentent des stries horizontales. Quand il est très-transparent on le nomme *quartz hyalin* ou *cristal de roche*. Ces cristaux sont doués de la double réfraction. Ils possèdent une action remarquable sur les rayons de lumière polarisée, qu'on étudiera en physique sous le nom de *polarisation rotatoire*. Le quartz et les autres variétés de silice cristallisée, grès, sable, etc., ont pour densité 2,6. Elles sont insolubles dans les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, qui les dissout avec lenteur; elles sont insolubles ou ne se dissolvent qu'en quantités insignifiantes dans les solutions alcalines bouillantes, caustiques ou carbonatées.

Silice amorphe. — Quand on fait fondre ces variétés cristallines ou quand on les calcine fortement, leur densité diminue et devient égale à 2,21. Leur forme cristalline disparaît ainsi que leur action sur la lumière, et l'on obtient une variété de silice amorphe, qu'on rencontre toute formée dans la nature et qu'on produit toutes les fois qu'on calcine les hydrates naturels ou artificiels de silice.

La silice amorphe se distingue de la silice cristallisée, non-

seulement par les caractères physiques précédents, mais encore par les propriétés chimiques. Ainsi l'acide amorphe se dissout beaucoup mieux dans l'acide fluorhydrique que l'acide cristallisé et il est notablement soluble dans les solutions alcalines bouillantes.

Propriétés générales.— La silice est très-réfractaire. Elle fond au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ou même dans un violent feu de forge, en elle se change alors en un verre transparent.

L'hydrogène, les métaux, le phosphore, le charbon et le chlore sont sans action sur elle, mais on obtient du chlorure de silicium quand on chauffe dans un courant de chlore un mélange de silice et de charbon (532).

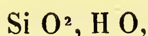
Certains métaux, le fer, le platine, sont attaqués par un mélange de charbon et de silice : il se forme de l'oxyde de carbone et un siliciure métallique. Les creusets de platine sont souvent percés par suite de cette réaction.

C'est un acide très-faible, plus faible que l'acide carbonique à la température ordinaire. Au contraire, à une haute température il chasse de leurs combinaisons salines les acides les plus énergiques, l'acide sulfurique, par exemple. (98). Il se change en silicate lorsqu'on le fond avec un alcali caustique ou carbonaté; si la proportion d'alcali est suffisante, le silicate est soluble dans l'eau.

On tire parti de cette propriété et de la solubilité de la silice dans l'acide fluorhydrique pour l'analyse des divers silicates.

527. **Préparation de la silice. Ses divers hydrates.** — On chauffe au rouge, dans un creuset en terre, une partie de sable fin ou de verre pilé, avec quatre parties de carbonate de potasse. On tient la masse en fusion pendant quinze à vingt minutes, et on la coule sur une brique, puis on la fait bouillir avec de l'eau : ce qui donne une dissolutiou de silicate alcalin connue sous le nom de *liqueur des cailloux*.

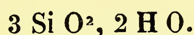
Ebelmen a montré que lorsqu'on abandonne l'éther silicique dans l'air humide, il fournit à la longue une matière dure transparente qui constitue l'hydrate :



$$Si\,O^2, H\,O,$$

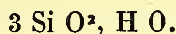
et que l'on reproduit un hydrate, comparable à l'hydrophane, c'est-à-dire opaque à l'air et transparent dans l'eau en laissant dans un air humide de l'éther silicique additionné d'une petite quantité de chlorure de silicium.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans un silicate alcalin en dissolution, il se forme un précipité blanc gélatineux, qui, lavé et desséché dans le vide, constitue l'hydrate,



$$3\,Si\,O^2, 2\,H\,O.$$

Ce composé chauffé à 120° perd de l'eau, et forme un second hydrate,



$$3\,Si\,O^2, H\,O.$$

La silice hydratée se distingue immédiatement de la silice anhydre en ce qu'elle se dissout dans les dissolutions froides de potasse ou de soude.

Si, au lieu de verser l'acide chlorhydrique dans le silicate, on verse la solution de silicate très-étendue dans un excès d'acide chlorhydrique dilué, on n'obtient aucun dépôt de silice : celle-ci reste entièrement soluble dans la liqueur acide. On connaît donc la silice à un troisième état, où elle est à la fois soluble dans les solutions alcalines et dans les solutions acides.

528. **Rôle de la silice à la surface du sol.** — Ce dernier état de la silice est peu stable. Ses solutions laissent déposer peu à peu la silice, sous forme d'une gelée transparente, insoluble dans les acides et soluble dans les solutions alcalines.

La silice soluble joue un très-grand rôle à la surface du sol. Elle se trouve en dissolution dans l'eau, très-probablement à la faveur de l'acide carbonique, et elle pénètre dans les végétaux, car on trouve de la silice dans la cendre du plus grand nombre d'entre eux. La silice donne à la tige de blé la rigidité sans laquelle elle serait courbée par le plus léger souffle de vent.

Le chimiste ne doit jamais oublier cette solubilité quand il fait une analyse minérale. Une fois que la silice a été précipitée par un acide, il faut évaporer la liqueur à sec, et reprendre le résidu par un peu d'eau acide. Si l'on ne faisait pas cette calcination, une partie de la silice resterait en dissolution.

Caractères distinctifs. — On reconnaît la silice à sa résistance à la plupart des agents et à son action sur les alcalis fondus et par l'acide fluorhydrique.

Chauffée au chalumeau sur un charbon, avec un peu de soude, elle fournit un verre incolore.

529. **Composition de l'acide silicique.** — Berzélius a déterminé la composition de cet acide, en brûlant un poids connu de silicium dans un excès d'oxygène et en pesant l'acide silicique produit.

Pelouze et M. Dumas ont repris cette détermination par un procédé susceptible d'une plus grande précision, qui repose sur la décomposition du chlorure de silicium par l'eau et sur son changement en silice dans cette circonstance,



$$Si\,Cl^2 + 2\,H\,O = Si\,O^2 + 2\,H\,Cl.$$

L'opération se fait comme le dosage du chlore dans le chlorure de phosphore (479).

On en déduit que 100 parties de silice contiennent :

$$\begin{array}{rl} & 53{,}35 \text{ d'oxygène} \\ \text{et} & 46{,}65 \text{ de silicium} \\ \hline & 100{,}00 \end{array}$$

530. **Équivalent du silicium et de l'acide silicique.** — Nous ferons, au sujet de l'équivalent de ces corps, la même remarque que pour l'équivalent du bore et de l'acide borique.

La formule, $Si\,O^3$, généralement admise il y a quelques années, n'a plus de partisans aujourd'hui. On aurait pour l'équivalent du silicium

$$\frac{53{,}33}{46{,}67} = \frac{24}{x}$$

$$x = 21$$

D'autres, et c'est le plus grand nombre aujourd'hui, admettent que la silice a pour formule $Si\,O^2$; on a :

$$\frac{53,33}{46,67} = \frac{16}{y}$$
$$y = 14$$

Dans ce cas, l'équivalent de la silice $Si\,O^2$ est égal à 30, et celui du silicium est 14.

Il en est enfin qui doublent cet équivalent et le représentent par le nombre 28. Ce serait le plus rationnel, néanmoins il n'est pas adopté dans l'enseignement classique.

Raisons en faveur de la formule $Si\,O^3$. — 1° Berzélius avait admis la formule $Si\,O^3$, parce que dans cette hypothèse un genre minéralogique très-important, le genre des feldspaths, se trouve avoir une composition correspondant à celle des aluns. On a en effet, en faisant abstraction de l'eau de cristallisation des aluns :

Alun de potasse....	$Al^2\,O^3, 3\,S\,O^3 + K\,O, S\,O^3$.
Feldspath orthose...	$Al^2\,O^3, 3\,Si\,O^3 + K\,O, Si\,O^3$.
Alun de soude.....	$Al^2\,O^3, 3\,S\,O^3 + Na\,O, S\,O^3$.
Feldspath albite....	$Al^2\,O^3, 3\,Si\,O^3 + Na\,O, Si\,O^3$.

Ce serait fort juste si l'acide silicique était analogue à l'acide sulfurique : or ce n'est pas ce que démontre l'expérience. Par conséquent, il n'y a pas de raison qui conduise à représenter les silicates et les sulfates par des formules correspondantes.

Raison contre la formule $Si\,O^3$. — Dans ce cas, 3 volumes de chlorure de silicium, $Si\,Cl^3$, contiendraient 6 volumes de chlore, et du silicium en volume indéterminé parce que ce corps n'est pas volatil ; c'est-à-dire que l'équivalent du chlorure de silicium serait représenté par 3 volumes, ce qui est tout à fait anormal.

Raisons pour la formule $Si\,O^2$. — Cette formule est la plus vraisemblable, parce qu'elle se déduit de considérations basées sur l'isomorphisme et sur la simplicité de la loi des volumes.

Le fluor forme avec l'étain un fluorure $Sn\ Fl^2$ dont la formule est bien déterminée : ce fluorure s'unit aux fluorures métalliques, pour former des fluostannates, $M\ Fl, Sn\ Fl^2$. Or, comme ces sels sont isomorphes avec les fluosilicates, il convient de représenter ces derniers par la formule correspondante $M\ Fl, Si\ Fl^2$.

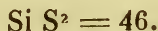
Si l'on admet la formule $Si\ Fl^2$ pour le fluorure, celle de l'acide silicique devient $Si\ O^2$, parce que le fluorure de silicium se décompose en présence de l'eau pour donner la silice.

La formule $Si\ O^2$ conduit à la formule $Si\ Cl^2$ pour le chlorure de silicium, et la composition de ce dernier n'est plus anormale, car la formule $Si\ Cl^2$ correspond à 2 volumes de vapeur.

Cette composition est celle des bichlorures d'étain et de titane; or les composés du silicium étant en général fort analogues à ceux de l'étain et du titane, et en particulier le chlorure de silicium étant semblable aux bichlorures d'étain et de titane, dont la formule est bien déterminée, il est très-rationnel d'attribuer au chlorure de silicium la formule $Si\ Cl^2$, et par suite à la silice la formule $Si\ O^2$. Enfin, nous allons montrer que le silicium présente des liens de parenté très-étroits avec le carbone : ce qui conduit à donner à la silice une formule analogue à celle de l'acide carbonique, CO^2. Nous établirons même, à propos de ce dernier acide, qu'il conviendrait de doubler la formule de l'acide carbonique; il est clair que, dans ce cas, il serait rationnel de doubler pareillement celle de l'acide silicique qui deviendrait $Si^2\ O^4$, et qui entraînerait, pour le chlorure de silicium, à la formule $Si^2\ Cl^4$ représentant 4 volumes de vapeur.

COMPOSÉS DIVERS DU SILICIUM.

SULFURE DE SILICIUM.



$Si\ S^2 = 46.$

531. **Propriétés.** — C'est un corps blanc, aiguillé, volatil au rouge.

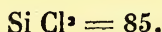
L'eau le décompose en acide silicique et en eau :



$$Si\,S^3 + 2\,H\,O = Si\,O^2 + 2\,H\,S.$$

Préparation. — M. Fremy l'a préparé en dirigeant du sulfure de carbone sur un mélange intime de silice et de charbon porté au rouge.

CHLORURE DE SILICIUM.



$$Si\,Cl^3 = 85.$$

532. **Propriétés.** — C'est un corps liquide, incolore. Sa densité est 1,52.

Il bout vers 59°, la densité de sa vapeur est 5,90.

Il fume à l'air humide; l'eau le décompose instantanément en silice gélatineuse et en acide chlorhydrique :



$$Si\,Cl^2 + H^2\,O^2 = Si\,O^3 + 2\,H\,Cl.$$

Analyse. — On utilise la décomposition précédente (530) pour l'analyser.

On trouve qu'il est formé de	16,47 silicium
	et 83,53 chlore
	100,00

La formule Si Cl^2 correspond à deux volumes de vapeur :

Car si l'on ajoute au poids de 4 volumes de chlore	9,76
la quantité de silicium correspondante	1,92
on obtient un nombre.........	11,68

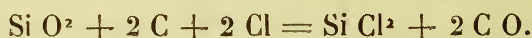
$$\frac{11,68}{2} = 5,84$$

nombre qui est peu éloigné de celui qui représente la densité de vapeur du chlorure de silicium. Il est clair que la formule Si Cl^2 conduit à la formule Si O^2 pour la silice, puisque l'égalité précédente montre que le chlorure de silicium réagit sur l'eau sans qu'il y ait dégagement d'oxygène ou de chlore.

Préparation. — On obtient le chlorure de silicium en dirigeant un courant de chlore sur le silicium. L'action est

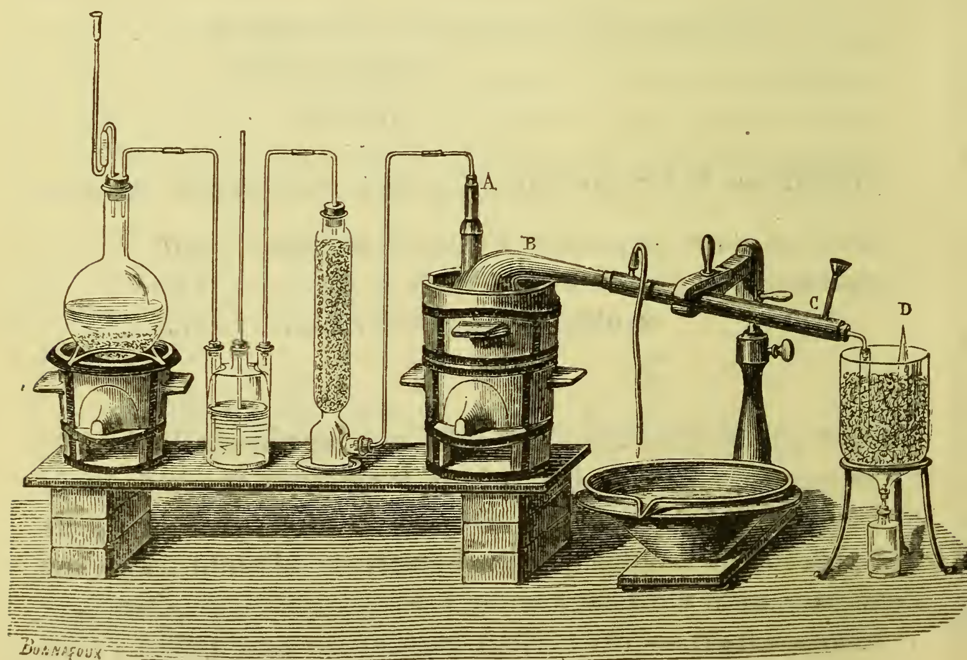
même très-énergique, mais on préfère employer le procédé suivant, qui est beaucoup plus économique.

Le charbon et le chlore n'agissent pas isolément sur la silice. L'affinité du premier pour l'oxygène et celle du second pour le silicium sont insuffisantes pour détruire la silice; tandis que si l'on soumet ce corps aux deux agents réunis, les deux affinités intervenant à la fois amènent la décomposition de la silice et la formation du chlorure de silicium :



$$Si\,O^2 + 2\,C + 2\,Cl = Si\,Cl^2 + 2\,C\,O.$$

On mêle de la silice gélatineuse desséchée avec son propre poids de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en faire une pâte épaisse. On introduit ce mélange dans un creuset en terre et on le porte au rouge : la masse obtenue après refroidissement est cassée en petits fragments et introduite dans une cornue en grès tubulée, dans laquelle on fait arriver du chlore sec par l'intermédiaire d'un tube de porcelaine A (*fig.* 222).



(Fig. 222.)

Quand la cornue est portée au rouge, le chlorure de silicium se forme et distille. On le condense dans un tube en U, refroidi par un mélange de glace et de sel, et on le recueille dans un flacon placé au-dessous.

Il s'échappe du tube en U de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium. Ce mélange, très-suffocant, doit être aspiré par une bonne cheminée si l'opération n'est pas faite en plein air.

DÉRIVÉS DU CHLORURE DE SILICIUM. HYDROGÈNE SILICIÉ.

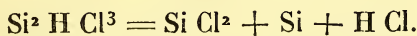
533. MM. Wöhler et Buff ont observé que lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique gazeux sur le silicium cristallisé, à une température inférieure au rouge sombre, il se forme un liquide très-volatil, combustible, et décomposable par l'eau en donnant un corps gélatineux moins oxygéné que la silice. La composition de ce liquide, restée mal définie a été déterminée par MM. Friedel et Ladenburg qui ont fait connaître l'ensemble de ses propriétés, étudié ses principaux dérivés, ainsi que les composés bromés et iodés correspondants, et il est résulté de ces recherches que le silicium et le carbone présentent de grandes analogies.

Ce corps a la formule du chlorure de silicium dont le quart du chlore est remplacé par de l'hydrogène; par conséquent, on ne peut le représenter qu'en doublant la formule du chlorure de silicium,

chlorure de silicium........... $Si^2\,Cl^4$
produit chloré et hydrogéné.... $Si^2\,Cl^3\,H$.

Le chlore l'attaque d'ailleurs pour produire le chlorure $Si^2\,Cl^4$. Cette substance est un liquide incolore, fumant, d'une densité égale à 1,65, entrant en ébullition à 42°.

Au rouge vif il se détruit ainsi :



$$Si^2\,H\,Cl^3 = Si\,Cl^2 + Si + H\,Cl.$$

Sa vapeur fait explosion en présence de l'oxygène :



$$Si^2\,H\,Cl^3 + O^2 = Si\,O^2 + Si\,Cl^2 + H\,Cl.$$

Le brome l'attaque pour donner la substance, $Si^2\,Br\,Cl^3$. L'eau le décompose. On a :

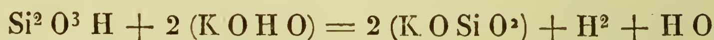


$$Si^2\,H\,Cl^3 + 3\,H\,O = Si^2\,O^3\,H + 3\,H\,Cl.$$

Ce composé hydroxygéné est solide, amorphe comme la silice. Par la calcination il fournit du silicium, de l'hydrogène, de l'hydrogène silicié, et de la silice.

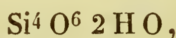
Il brûle dans l'oxygène quand on le chauffe et donne un mélange de silice et de silicium.

Au contact des alcalis il produit de l'hydrogène et du silicate :



$$Si^2\,O^3\,H + 2\,(K\,O\,H\,O) = 2\,(K\,O\,Si\,O^2) + H^2 + H\,O$$

534. Si l'on dirige du chlorure de silicium en vapeur sur du silicium en fusion dans un tube de porcelaine, on obtient un mélange très-complexe dans lequel se trouvent du chlorure de silicium, $Si\,Cl^2$ et deux autres chlorures, $Si^4\,Cl^6$ et $Si^2\,Cl^2$. Le premier de ceux-ci bout à 146°. La chaleur le dédouble en chlorure $Si\,Cl^2$ et en silicium. Il est décomposé par l'eau en donnant une matière blanche,

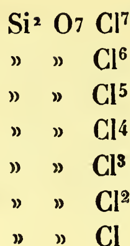


$$Si^4\,O^6\,2\,H\,O,$$

laquelle se détruit par la chaleur en donnant de la silice et de l'hydrogène, dégage de l'hydrogène en présence des bases, et brûle dans l'oxygène et en formant de la silice.

Le dernier de ces chlorures, $Si^2\,Cl^2$, prend feu au-dessous du rouge en donnant de la silice. Il décompose l'eau pour donner le composé oxygéné correspondant, lequel diffère du précédent en ce qu'il réduit le chlorure d'or. Il partage avec ce dernier la faculté de réduire l'acide chromique et l'acide permanganique.

Si l'on fait passer du chlorure de silicium, $Si\,Cl^2$, dans un tube porté au rouge, contenant du silicium, et en présence de l'oxygène, on obtient une série considérable d'oxychlorures (*MM. Troost et Hautefeuille*).

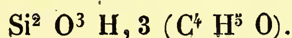


$Si^2 O^7 Cl^7$
» » Cl^6
» » Cl^5
» » Cl^4
» » Cl^3
» » Cl^2
» » Cl

Le chlorure de silicium, $Si Cl^2$, dirigé en vapeur dans un tube rouge, en même temps que du gaz hydrogène sulfuré, réagit sur lui, et l'on obtient un liquide fumant, d'une odeur infecte, bouillant à 100°. Ce corps est détruit par l'eau en silice, acide sulfhydrique et acide chlorhydrique. Sa formule est $Si^2 S Cl^3, H S$.

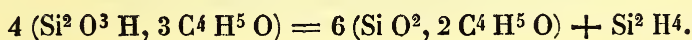
On connaît les composés $Si Br^2$, $Si I^2$; $Si^2 H Br^3$, $Si^2 HI^3$ $Si^4 I^6$ qui se préparent par les mêmes moyens que les chlorures dont nous venons de parler et qui en ont les réactions générales.

535. **Siliciure d'hydrogène.** Le composé $Si H Cl^3$, traité par l'alcool, donne un éther, appelé par MM. Friedel et Ladenburg l'éther silico-formique pour une raison donnée plus bas, et dont la formule est :



$$Si^2 O^3 H, 3 (C^4 H^5 O).$$

Si l'on chauffe légèrement, cet éther avec du sodium, on a :

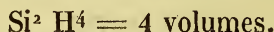


$$4 (Si^2 O^3 H, 3 C^4 H^5 O) = 6 (Si O^2, 2 C^4 H^5 O) + Si^2 H^4.$$

L'opération se fait dans un tube ou dans un ballon, auquel on adapte un tube à gaz : l'éther silicique reste dans le vase, et l'hydrogène silicié se dégage.

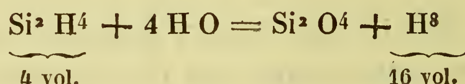
Celui-ci est un gaz incolore, non spontanément inflammable sous la pression et à la température ordinaire. Si l'on fait passer une bulle d'air dans une cloche contenant ce gaz au-dessus d'une colonne de mercure assez élevée pour diminuer notablement la pression, le gaz s'allume en donnant un mélange de silice et de silicium amorphes.

Ce gaz a pour formule $Si H^2$, ou mieux



$$Si^2 H^4 = 4 \text{ volumes.}$$

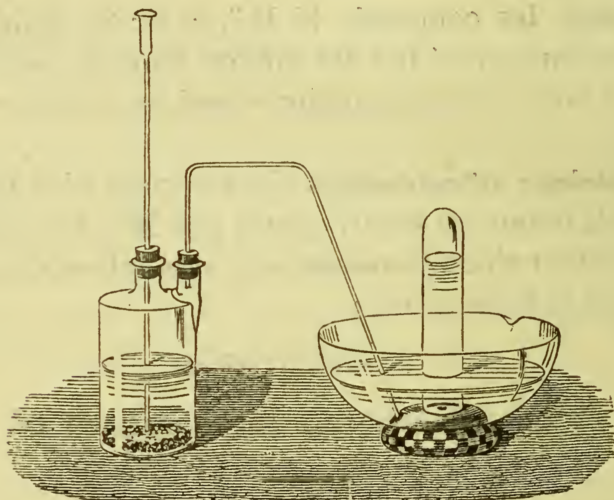
Pour déterminer sa composition on en agite un volume connu avec une solution concentrée de potasse. L'eau de l'alcali oxyde le silicium, et l'hydrogène se dégage. On observe que le volume d'hydrogène est le quadruple de celui du siliciure. En effet on a :



$$\underbrace{Si^2 H^4}_{4 \text{ vol.}} + 4 HO = Si^2 O^4 + \underbrace{H^8}_{16 \text{ vol.}}$$

Cet hydrogène silicié a été découvert en 1858, par MM. Wöhler et Buff. Voici comment ils l'obtenaient :

On introduit dans un appareil à hydrogène (*fig.* 223) de



(Fig. 223.)

petits fragments de siliciure de magnésium, et on le remplit complétement d'eau récemment bouillie, y compris les tubes eux-mêmes. Dès qu'on verse de l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir, le gaz se dégage.

Pour préparer le siliciure de magnésium, on projette dans un creuset rouge un mélange de :

40 gr. chlorure de magnésium,
10 gr. chlorure de sodium fondu,
35 gr. fluosilicate de potasse,
20 gr. sodium en petits fragments.

Il se produit une vive réaction : le magnésium et le silicium, mis en liberté, s'unissent. On laisse refroidir le creuset, et quand on le casse on y trouve une masse noirâtre, formée de siliciure de magnésium, Mg^2 Si, disséminé dans un mélange de chlorure et de fluorure alcalin qui ne gêne en rien la production du siliciure d'hydrogène.

Le siliciure d'hydrogène ainsi préparé n'est jamais absolument pur, il contient de l'hydrogène. Il est toujours spontanément inflammable de sorte que l'hydrogène paraît activer son oxydation ; cela tient vraisemblablement, d'après ce que nous avons dit plus haut sur cette inflammabilité, à la faible pression que le siliciure exerce dans ce mélange, car le même fait s'observe pour l'hydrogène phosphoré.

La chaleur décompose ce corps en silicium et en hydrogène.

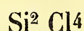
Il prend feu spontanément dans l'air en donnant de belles couronnes de silice. Il détone en présence du chlore. Il réduit les solutions d'argent et de cuivre et il n'attaque pas les sels de platine.

Observations sur le silicium comparé au carbone. — Il existe dans la série du carbone un carbure nommé le formène, $C^2 H^4$, et un produit de substitution de cet hydrocarbure, appelé le chloroforme, $C^2 H Cl^3$. Ces deux corps dont les formules représentent 4 volumes correspondent à,

$$Si^2 H^4 = 4 \text{ vol.}$$
$$\text{et } Si^2 H Cl^3 = 4 \text{ vol.}$$

Cette analogie fait comprendre le nom de chloroforme silicié qu'on donne quelquefois à ce dernier et l'appellation, citée plus haut, *éther silico-formique*.

Il serait rationnel d'attribuer au chlorure de silicium la formule



$$Si^2 Cl^4$$

au lieu de

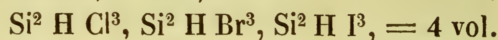


$$Si Cl^2,$$

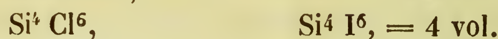
non-seulement parce que cette formule représente 4 vol.

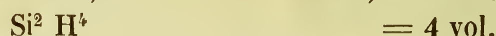
comme les précédentes et comme celles des composés carbonés correspondants, mais aussi parce que tous les corps précédents, chlorurés, bromurés, iodurés, hydrogénés, qui dérivent du chlorure de silicium, ou du bromure et de l'iodure de silicium se trouvent alors former une série régulière.

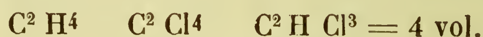

$Si^2\,Cl^4,\ Si^2\,Br^4,\ Si^2\,I^4 = 4$ vol.

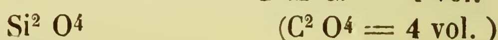

$Si^2\,H\,Cl^3,\ Si^2\,H\,Br^3,\ Si^2\,H\,I^3, = 4$ vol.


$Si^2\,Br\,Cl^3, = 4$ vol.

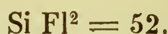

$Si^4\,Cl^6,\quad Si^4\,I^6, = 4$ vol.


$Si^2\,H^4 = 4$ vol.


$C^2\,H^4 \quad C^2\,Cl^4 \quad C^2\,H\,Cl^3 = 4$ vol.


$Si^2\,O^4 \quad (C^2\,O^4 = 4$ vol.)

FLUORURE DE SILICIUM.


$Si\,Fl^2 = 52.$

Historique. — Ce corps a été entrevu par Scheele, découvert par Priestley, étudié par Gay-Lussac et Thenard.

536. **Propriétés.** — C'est un gaz incolore, d'une odeur suffocante; sa densité est 3,57. Il se liquéfie quand on le refroidit par le protoxyde d'azote solide.

Il éteint les corps en combustion. Il n'attaque pas le verre.

Il fume à l'air, en raison de l'humidité qu'il contient. L'eau le décompose instantanément en acide silicique et en acide hydrofluosilicique :

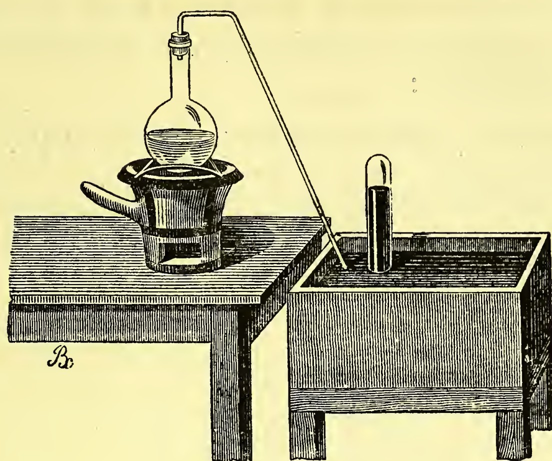

$$3\,Si\,Fl^2 + H^2\,O^2 = Si\,O^2 + 2\,(Si\,Fl^2, H\,Fl).$$

C'est là le point important de son histoire.

Préparation. — On chauffe dans un petit ballon 1 partie de spath fluor, 1 partie de sable ou de verre pilé et 6 parties d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 225) :


$$Si\,O^2 + (2\,Ca\,Fl) + 2\,(S\,O^3, H\,O) = Si\,Fl^2 + 2\,(Ca\,O, SO^3) + 2\,HO.$$

L'eau est retenue par l'excès d'acide sulfurique employé.



(Fig. 225.)

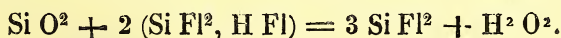
ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE.



$$Si\,Fl^2,\ H\,Fl = 72.$$

Historique. — Ce corps a été obtenu par Scheele.

537. **Propriétés.** — Cet acide n'est connu qu'en dissolution. C'est un liquide incristallisable, très-acide ; quand on le concentre, il se décompose en fluorure de silicium et en acide fluorhydrique. Lorsqu'on fait l'expérience dans un vase en verre, l'acide fluorhydrique attaque la silice du verre et l'on n'obtient plus que du fluorure de silicium :



$$Si\,O^2 + 2\,(Si\,Fl^2,\ H\,Fl) = 3\,Si\,Fl^2 + H^2\,O^2.$$

Cette réaction est l'inverse de celle qui sert à produire l'acide hydrofluosilicique.

Il fournit, en présence des bases, des sels nommés *hydrofluosilicates :*

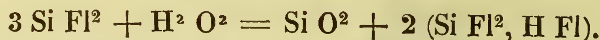


$$Si\,Fl^2,\ H\,Fl + M\,O = Si\,Fl^2,\ M\,Fl + H\,O.$$

Composition. — On déduit la composition de l'acide hydrofluosilicique de la composition de ses sels, en admettant que l'hydrogène y remplace le métal à équivalents égaux.

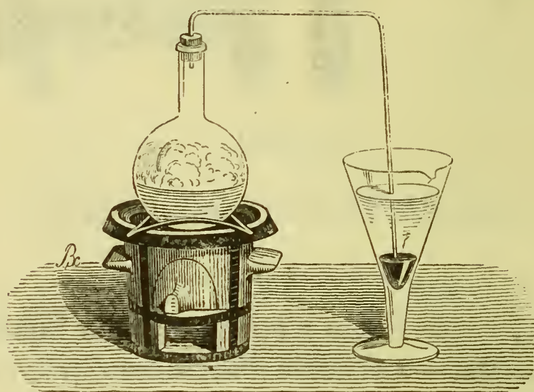
Préparation. — Elle repose sur la décomposition du fluorure de silicium par l'eau.

On prépare du fluorure de silicium et on le fait rendre, au fond d'un grand verre à expérience, dans une couche de mercure recouvert d'eau :



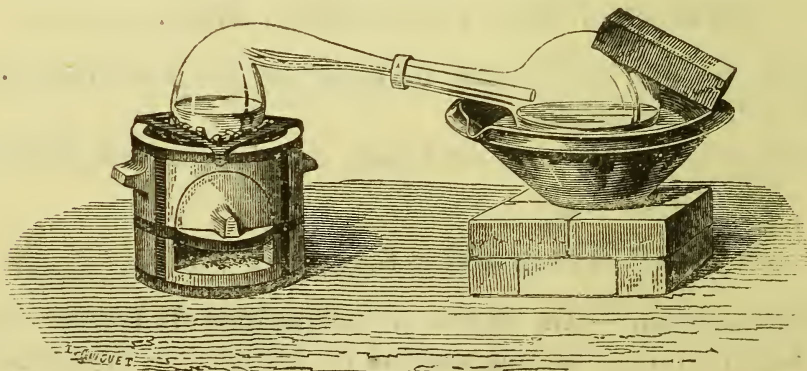
$$3\,Si\,Fl^2 + H^2\,O^2 = Si\,O^2 + 2\,(Si\,Fl^2, H\,Fl).$$

La décomposition a lieu au moment où le fluorure arrive au contact de l'eau; il se forme aussitôt un dépôt de silice (*fig.* 226). Si le tube plongeait dans l'eau, la silice l'obstruerait très-rapidement.



(Fig. 226.)

On peut aussi produire le fluorure dans une cornue en verre et faire arriver le gaz dans un récipient contenant de l'eau (*fig.* 227).



(Fig. 227.)

Il résulte de ce que nous avons dit plus haut que si l'on

évapore à sec, dans un vase de platine, le produit de cette réaction, on reproduira le fluorure de silicium décomposé.

Usages. — Il sert à reconnaître la présence de la silice. On chauffe la matière avec du spath fluor et de l'acide sulfurique dans un creuset de platine, et l'on fait rendre les gaz dans de l'eau par l'intermédiaire du tube de platine.

On emploie quelquefois dans l'industrie l'acide hydrofluosilicique pour décaper les métaux, et donner de la dureté aux pierres calcaires et aux enduits en plâtre.

On tire parti de l'insolubilité de l'hydrofluosilicate de potasse, pour distinguer les sels de potasse des sels de soude et pour préparer l'acide chlorique. On profite également de l'insolubilité de l'hydrofluosilicate de baryte pour distinguer cette base de la strontiane.

CARBONE.

C = 6.

Corps solide, infusible, fixe, insoluble, se présentant soit à l'état amorphe, soit sous deux formes cristallines incompatibles. Agent réducteur très-énergique.

538. Le charbon, qui est du carbone plus ou moins pur, a été connu de toute antiquité, car il se produit toutes les fois qu'une matière organique est calcinée en présence d'une quantité d'air insuffisante pour la brûler entièrement.

Le carbone est un véritable protée. On le rencontre dans la nature et on le prépare sous les formes les plus diverses. Le diamant, le graphite ou plombagine, et le charbon des cornues sont cristallisés. Les cristaux de diamant, d'une part, et les cristaux de graphite, d'autre part, n'appartiennent pas au même système.

Les innombrables variétés de charbons résultant de la calcination des substances végétales ou animales sont amorphes. Elles revêtent les aspects les plus différents et ressemblent d'ordinaire à la matière organique qui les fournit.

539. **Caractère distinctif du carbone.** — Il a fallu de longs efforts pour arriver à montrer que toutes ces matières n'étaient qu'une même substance, et cependant un seul essai chimique suffit pour le prouver : une matière donnée est du carbone pur lorsqu'elle ne donne en brûlant que de l'acide carbonique. 6 grammes de cette matière fournissent 22 grammes de cet acide.

Les matières nombreuses connues sous le nom de *charbons* sont du carbone mêlé à des substances diverses : ces substances sont d'ordinaire de l'oxygène, de l'hydrogène, et

surtout des matières minérales, que l'on retrouve après la combustion du charbon et qu'on nomme *les cendres*.

Nous étudierons le diamant, le graphite, le charbon de cornue, le noir de fumée, le charbon de bois, le coke et le noir animal.

DIAMANT.

Le diamant est du carbone pur, ou ne renfermant que des traces de matières minérales.

Historique. — Il a été connu de toute antiquité. Sa nature est restée longtemps ignorée. Anselme Boèce pressentit sa combustibilité; Newton, se basant sur ce fait, que les substances combustibles sont réfringentes, émit également l'idée que le diamant, dont le pouvoir réfringent est si considérable, était un corps combustible.

Le grand-duc de Toscane, depuis empereur sous le nom de François Ier, fit mettre pour six mille florins de diamants et de rubis dans des creusets qu'on chauffa violemment pendant vingt-quatre heures.

Les rubis n'éprouvèrent aucune altération, et l'on ne trouva pas le moindre vestige des diamants.

On conclut de ces expériences et d'autres, répétées plus tard en France par Darcet, Macquer, Rouelle, etc., que le diamant a la propriété de se vaporiser par la chaleur.

Lavoisier reconnut que cette évaporation n'avait pas lieu quand on chauffait le diamant au milieu de poussier de charbon, et il tira de ses expériences les conclusions suivantes :

1° Le diamant est un corps combustible à un degré de chaleur à peine capable de fondre l'argent. 2° Il donne, comme la plupart des corps combustibles, une substance noire et charbonneuse à sa surface. 3° Lorsque les circonstances s'opposent à sa combustion, il devient presque aussi fixe que le charbon. 4° Il existe de l'analogie entre le diamant et le charbon, car l'air où l'un et l'autre ont disparu contient de l'acide carbonique.

Ce furent Guyton de Morveau en France, et Davy qui prouvèrent que le diamant était du carbone, parce qu'en brûlant

il ne fournit que de l'acide carbonique, et qu'il en donne précisément la même quantité que le carbone.

S'il était resté des doutes sur ce point, MM. Dumas et Stas les auraient dissipés dans le travail qu'ils publièrent sur l'équivalent du carbone (571).

540. **Essais de préparation du diamant.** — On doit bien penser que du jour où il a été prouvé que le diamant, la matière la plus précieuse connue, n'était que du charbon, on a conçu l'espoir de le former artificiellement. Beaucoup d'essais ont été entrepris dans ce but, et personne n'ignore que le résultat en a été infructueux.

Le diamant étant cristallisé, on a épuisé sur lui les moyens de cristallisation.

M. Jacquelain, ayant soumis du diamant à l'action de la chaleur produite par une pile de 40 à 50 éléments Bunsen, vit ce corps perdre sa transparence, devenir noir et augmenter de volume; puis il obtint une sorte de charbon noir, mou comme de la plombagine. Il y avait donc peu de chance pour qu'on produisît le diamant par la calcination du charbon ordinaire; cependant, comme la chaleur détruit souvent son propre ouvrage, comme, par exemple, le phosphore cristallisé devient amorphe vers 140°, et que le phosphore amorphe chauffé à 160° régénère le phosphore ordinaire, Despretz tenta l'expérience avec une pile de 600 et même de 800 éléments, mais il n'obtint pas de diamant.

Il ne se découragea pas, et fit les deux expériences suivantes :

Il plaça des fils fins de platine à la partie supérieure de l'œuf électrique, et une baguette de charbon de cornue à la partie inférieure. Il fit passer dans l'appareil des étincelles d'induction, de façon que le platine fût dans la partie violette de l'arc électrique et que le charbon fût dans la partie rouge, et il continua l'expérience pendant plusieurs mois. Au bout de ce temps les fils de platine étaient recouverts de noir de fumée, et à l'aide d'un puissant microscope, Despretz distingua dans ce noir de fumée de très-petits cristaux, qui mêlés à de l'huile polissaient le rubis comme la poudre de diamant.

Ce savant soumit pendant six mois à l'action de deux éléments de pile une dissolution alcoolique étendue de chlorure de carbone. Le fil négatif se recouvrit peu à peu d'un enduit assez dur pour polir le rubis, mais ayant la teinte noire de charbon.

Il restait à essayer les procédés de dissolution. On avait certaines chances de succès, car on obtient le silicium et le bore adamantins en dissolvant le premier dans le zinc et le second dans l'aluminium. La fonte de fer est le seul dissolvant du carbone; M. H. Sainte-Claire Deville a fait passer du chlorure de carbone en vapeur sur de la fonte tenue en fusion dans une nacelle de porcelaine. Le chlorure s'est décomposé, et le charbon mis en liberté s'est dissous dans le bain tant qu'il n'a pas été saturé. Lorsque la saturation a été complète, le carbone s'est précipité en cristaux, mais ces cristaux n'appartiennent pas au premier système; ce sont des lames hexagonales, brillantes, irisées, d'une faible dureté : en un mot, c'est du graphite.

On trouve assez souvent du charbon cristallisé dans les hauts fourneaux où l'on fabrique la fonte : ce charbon est à l'état de graphite.

541. **Extraction du diamant.** — Il faut donc se contenter du diamant naturel. On en a trouvé d'abord aux Indes, dans les royaumes de Visapour et de Golconde, puis dans l'île de Bornéo. Le Brésil en a fourni plus tard, et aujourd'hui la majeure partie nous arrive des provinces de Bahia et de Minas Geraés.

On en a rencontré récemment des gisements en Sibérie, dans les monts Ourals. Le Brésil, qui a presque le monopole de ce commerce aujourd'hui, en envoie 36 kilogrammes par an en Europe. Deux pour cent environ sont impropres à la taille.

Les roches dans lesquelles existe le diamant sont à peu près inconnues; on trouve toujours ce corps dans des terres d'alluvion charriées par des torrents à des époques peu anciennes. On fait subir aux sables des lavages fort longs, et quand on tombe sur des terres qui paraissent être riches, on

détourne quelquefois le lit des rivières elles-mêmes. Le diamant se sépare du sable en vertu de sa grande densité.

Le diamant cristallise dans le système régulier, sous des formes complexes, à 24 ou 48 faces, dérivées de l'octaèdre. Il présente une cassure lamelleuse dans quatre sens dont les lapidaires tirent parti pour la taille. Il conduit mal la chaleur et l'électricité.

Sa densité est de 3,48 à 3,50.

Les diamants sont ordinairement blancs; il est rare qu'ils soient tout à fait incolores, ou, comme on le dit, d'une *eau* parfaite. Il y en a de bleus, de verts, de roses, de jaunes, de bruns et même de noirs.

C'est le plus dur des corps connus. On utilise cette dureté pour la taille des pierres précieuses, et des camées. On s'en sert dans la grande industrie pour travailler le granite et le porphyre, et pour percer les tunnels de chemin de fer : la fontaine en granite qui est devant la face est du palais de l'Industrie est un remarquable spécimen de cet art, et le tunnel de Port-Vendres a été percé avec le diamant. On emploie pour ces usages des diamants noirs (*bort*) qui sont de peu de valeur relativement aux autres variétés. Le diamant est doué d'une transparence et d'une réfringence extrême. C'est à son indice de réfraction considérable, bien plus qu'à son pouvoir dispersif, qu'il doit, lorsqu'il est taillé convenablement, l'éclat et les feux qui en font une pierre d'ornement à laquelle on ne peut comparer aucune autre. La majeure partie des rayons qui pénètrent dans la pierre taillée ne peuvent pas en émerger par suite de la petitesse de l'angle limite, et ils y éprouvent des réflexions intérieures sans que l'intensité de la lumière soit notamment affaiblie, grâce à sa merveilleuse transparence.

542. **Taille des diamants.** — Ils sont le plus souvent recouverts d'une croûte, qui leur ôte une partie de leur transparence, de sorte qu'on peut dire que la réfringence et l'éclat du diamant ne sont vraiment connus que depuis le jour où l'on a su le tailler. C'est Louis de Berquem, gentilhomme de Bruges, qui découvrit, en 1475, la manière de tailler le diamant. Charles le Teméraire porta le premier diamant taillé.

La difficulté que présente la taille du diamant provient de ce que ce corps est le plus dur de tous. Aucune substance ne peut l'user, si ce n'est toutefois le bore adamantin, découvert récemment par M. H. Deville.

Louis de Berquem imagina d'user le diamant par sa propre poussière : cette poussière est nommée l'*égrisée*.

On clive d'abord le diamant, s'il y a quelques parties défectueuses à séparer. Pour faire le clivage on scelle le diamant au bout d'un manche en bois avec un ciment résineux qui est très-dur à froid, et qui est mou à une température peu élevée. On frotte ce diamant contre un autre disposé de la même façon : il en résulte une légère entaille sur laquelle il suffit de frapper un léger coup pour que la pierre se sépare en deux parties. Le diamant est alors soumis à la deuxième opération, qui s'appelle l'*égrisage;* elle consiste à frotter l'une contre l'autre les deux facettes à tailler, disposées comme nous venons de l'indiquer, de sorte que l'on travaille deux pierres à la fois. Quand ces facettes sont usées on chauffe le ciment, et, lorsqu'il est ramolli, on tourne les pierres de façon à ébaucher de nouvelles facettes. Nous employons le mot *ébaucher,* parce que les faces sont rugueuses après ce travail. Pour les polir on les frotte sur une meule horizontale en acier, mue avec une vitesse de six cents tours à la minute. La plate-forme de cette meule est recouverte de poudre de diamant épaissie avec de l'huile, et c'est cette poudre qui use le diamant. Les pierres sont scellées dans une soudure à l'étain qui est coulé dans une coquille que l'ouvrier tient à la main. Lorsque les facettes sont très-petites on ne leur fait pas subir l'égrisage, et on les passe directement à la meule; aussi donne-t-on plus spécialement le nom de *taille* à cette dernière opération.

Il existe deux sortes de taille : la taille en brillant et la taille en rose; le brillant est beaucoup plus estimé. Il porte soixante-quatre facettes. La partie supérieure est plane : c'est la *table.* La partie inférieure se termine en pointe : c'est la *culasse.* On le monte à jour. Il est retenu par un petit cercle en argent.

La *rose* se termine en dessus par un dôme, où sont taillées vingt-quatre facettes; le dessous est plat. Il y a des roses moins belles à 18, à 12 et même à 6 facettes.

Les diamants bruts, défectueux, ou trop petits, sont employés pour fabriquer les pivots de certaines pièces d'horlogerie, ainsi que les pointes des outils avec lesquels on travaille les pierres précieuses. On en fait l'égrisée et on les utilise aussi pour couper le verre.

On emploie pour ce dernier usage les diamants dont les arrêtes sont arrondies. Quand les arêtes sont rectilignes, le verre est simplement rayé, et non coupé. Quand, au contraire, les arêtes sont curvilignes, le diamant raie le verre, y pénètre comme un coin, et le fend.

543. **Valeur des diamants.** — L'unité de poids, à laquelle on rapporte le diamant et les pierres précieuses est le karat, dont le poids varie suivant les pays; il est de 200 milligrammes en France. Initialement, le karat était une fève d'une espèce d'*erythrina*, arbre commun dans la partie de l'Afrique où l'on fait le commerce de l'or.

Les diamants bruts propres à la taille valent environ 100 fr. le karat. L'écart entre les prix est très-grand pour les diamants taillés. Les diamants de très-belle qualité, pesant moins d'un karat, valent environ 250 fr. le karat. Le prix de ceux qui pèsent un karat est de 450 à 500 fr. le karat. Au-dessus d'un karat, le prix croît au moins comme le carré des poids. Cependant ce n'est qu'une règle approximative, car dès que le poids d'un diamant sort de la moyenne ordinaire, son prix varie considérablement avec sa beauté.

Le plus gros des diamants connus est celui du rajah de Bornéo; il pèse 300 karats.

Le diamant de l'empereur du Mogol, taillé en rose, pesait 279 karats.

L'Orlow de la couronne de Russie pèse 194 karats.

Le diamant de la couronne de Toscane, nommé le grand-duc, pèse 139 karats; il est jaunâtre.

Le Régent de la couronne de France pèse 136 karats, il pesait 410 karats avant la taille. Le régent l'acheta 2,500,000 fr.

à un Anglais, nommé Pitt. Il a été évalué à 6 millions sous la République, et on l'estime 8 à 10 millions aujourd'hui, en raison de la pureté de son eau et de la beauté de sa forme.

Le *kohinoor* (montagne de lumière) est, dit-on, un fragment de celui de l'empereur du Mogol. Il appartient à la couronne d'Angleterre. Il pesait 186 karats avant la taille. Il ne pèse plus que 103 karats, mais il est d'une beauté parfaite.

Tous ces diamants viennent de l'Inde. Le Brésil a fourni en 1853 un diamant très-beau, nommé l'Étoile du Sud. Il pèse 125 karats; son poids était de 254 karats avant la taille.

GRAPHITE OU PLOMBAGINE

SYNONYME : Mine de plomb.

544. Cette matière est d'un gris de plomb, douce au toucher, et assez peu dure pour tacher les doigts. Elle est cristallisée en paillettes hexagonales, elle conduit bien la chaleur et l'électricité. Sa densité est entre 2,2 et 2,5. Elle contient au moins 2 à 5 pour 100 de matières étrangères. Elle est peu combustible.

On obtient de la plombagine toutes les fois qu'on abandonne à un refroidissement lent de la fonte (*combinaison de carbone et de fer*); elle se sépare en petites paillettes hexagonales qui donnent à la fonte une teinte grise. Cette fonte constitue une variété très-importante, nommée *la fonte grise :* on peut en isoler le graphite, en la traitant par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le fer.

On obtient le graphite plus aisément et très-bien cristallisé en faisant passer un courant de chlorure de carbone sur de la fonte chauffée au rouge dans une petite nacelle de charbon de cornue. Le fer est entraîné à l'état de chlorure volatil et le graphite reste isolé dans la nacelle.

Le graphite se rencontre dans les terrains primitifs. On l'a trouvé d'abord dans le Cumberland à un grand état de pureté. Il en existe des gisements dans l'Ariége, le Finistère, les Hautes-Alpes, en Bavière, dans le Piémont. La plus belle plombagine vient aujourd'hui de l'île de Ceylan et des monts Ourals.

Lorsqu'elle est trop impure on améliore sa qualité de la

façon suivante. On la réduit en poudre, on la mêle dans un vase en fonte avec le quart de son poids de chlorate de potasse et deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, et on chauffe le mélange au bain-marie tant qu'il se dégage des acides du chlore.

Quand la matière est refroidie on la lave avec beaucoup d'eau, et on la soumet à une calcination. La matière augmente considérablement de volume, et se réduit en une poudre très-fine, qu'on sépare par lévigation. On l'agrège ensuite par une compression énergique, et l'on obtient des pains qui se scient comme la plombagine naturelle.

Emplois. — La plombagine, découpée en petits parallélipipèdes et introduite dans des cylindres en bois, constitue les crayons *à la mine de plomb.*

Les crayons Conté sont formés par un mélange de graphite et d'argile, en proportions différentes, qu'on moule après en avoir fait une pâte et qu'on calcine ensuite. On y introduit quelquefois du sulfure d'antimoine.

On utilise en galvanoplastie la conductibilité électrique de la plombagine pour obtenir des dépôts galvaniques sur les moules en plâtre ou en gutta-percha, ce qui permet en outre de les séparer facilement du modèle.

On s'en sert également pour faire des creusets réfractaires, pour préserver de la rouille les objets en tôle, et pour adoucir le frottement dans les engrenages.

CHARBON DES CORNUES A GAZ.

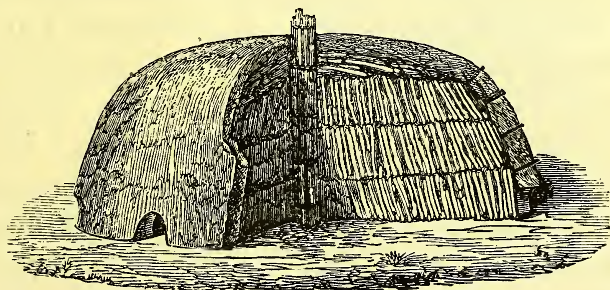
545. La partie supérieure des cornues qui servent à la fabrication du gaz de l'éclairage s'incruste de dépôts gris, brillants, durs, sonores et pesants, formés par de petites paillettes de charbon fortement agrégées les unes aux autres. Cette matière, qui, outre les propriétés précédentes des métaux, possède encore celle de conduire très-bien la chaleur et l'électricité, résulte de la destruction par la chaleur rouge de l'éthylène et de certains autres composés organiques volatils que dégage la houille quand on la chauffe.

Emplois. — On utilise sa conductibilité dans la fabrication des charbons qui servent de pôle dans la pile de Bunsen, son infusibilité et sa résistance aux divers agents chimiques pour en façonner des tubes et des creusets, enfin la chaleur considérable qu'il dégage dans sa combustion pour obtenir des températures qu'on ne réaliserait pas avec le charbon de bois et même avec le coke. Il a l'avantage de ne fournir que des quantités de cendres insignifiantes.

CHARBON DE BOIS.

Fabrication. — On l'obtient, soit en brûlant incomplétement le bois dans les forêts, soit en le distillant dans les fabriques de vinaigre de bois. 100 parties de bois séché à l'air renferment environ 1 p. de cendre, 37 p. de carbone et 62 p. d'hydrogène et d'oxygène se trouvant sensiblement dans le rapport où ils sont dans l'eau.

546. 1° **Procédé des meules ou des forêts.** — Le rendement en charbon n'est que de 17 à 18 pour 100. On commence par disposer dans la forêt une aire bien plane. On place debout au milieu quelques longues bûches de bois, puis on entasse concentriquement d'autres bûches, en ayant soin que leur hauteur soit de moins en moins grande, de façon à obtenir une sorte de tronc de cône. Cette meule est recouverte de petites branches, de feuilles, et enfin d'un lit de gazon (*fig.* 228).



(Fig. 228.)

On retire quelques-unes des grandes bûches du milieu, et l'on jette du charbon embrasé dans la cheminée qui se trouve ainsi pratiquée au centre de la meule. Les bûches voisines

prennent feu. Quand la combustion est bien déclarée on bouche la cheminée, puis on perce des ouvertures dans les couches supérieures du lit de gazon qui recouvre la meule. L'air pénètre par ces évents, brûle l'hydrogène, et une partie du carbone seulement, parce qu'il n'est pas en quantité suffisante : le bois se *carbonise,* c'est-à-dire se détruit, et laisse un résidu noir de charbon qui a la forme primitive du bois. Quand la carbonisation est complète dans les régions supérieures (ce qu'on reconnaît à ce que la fumée devient claire), on bouche les évents et on en ouvre de nouveaux, à 20 ou 25 centimètres au-dessous, et ainsi de suite. Quand la carbonisation s'est propagée jusqu'en bas, on laisse refroidir la masse, puis on enlève la terre et on sépare les fumerons.

547. 2° **Procédé de distillation.** — Le rendement en charbon est de 26 à 28 pour 100. On chauffe le bois dans des cylindres en tôle où le charbon reste. Il se dégage de l'esprit de bois $C^2 H^4 O^2$, du vinaigre $C^4 H^4 O^4$, des goudrons, qu'on recueille dans des appareils convenables et des gaz carbonés et hydrogénés, très-combustibles, qu'on dirige dans le foyer pour économiser le combustible étranger. Pour que la fabrication soit continue, on retire au moyen d'une grue le cylindre, au moment où l'opération se termine, et on en place un autre dans le foyer incandescent. Ce charbon, produit à l'abri de l'air, est beaucoup plus combustible que le précédent, et il faut 10 à 12 parties de bois pour en carboniser 100 parties.

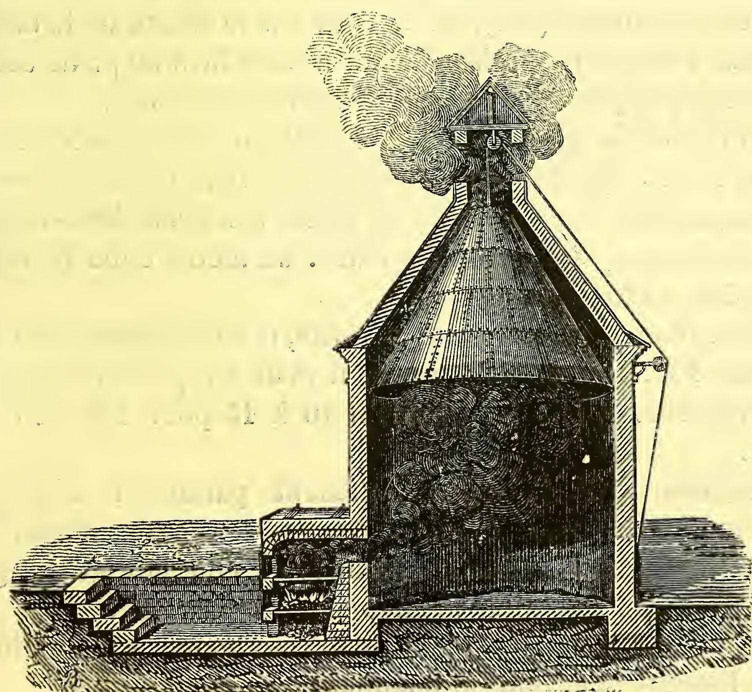
548. **Propriétés.** — Le charbon de bois renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène et même d'oxygène qui accroissent sa combustibilité. Si le bois n'a pas été calciné suffisamment, il renferme des fumerons, c'est-à-dire des fragments ternes, qui, contenant encore du bois, fument en brûlant. Si le bois est compact le charbon est lourd et brûle lentement. Si le bois est léger, comme les bois blancs, le charbon est léger et brûle rapidement. Le charbon de bois bien cuit est sonore, compact, dur, cassant; sa cassure est brillante. Un mètre cube ne pèse que 210 à 230 kilogrammes; quand il est réduit en poudre, sa densité est presque

double de celle de l'eau. On le vend à la mesure et non au poids; ce moyen est encore le meilleur, parce que le charbon est, en vertu de sa porosité, susceptible d'absorber beaucoup d'eau. Il en prend 10 à 12 pour 100 dans l'air.

NOIR DE FUMÉE.

549. On l'obtient toutes les fois qu'un gaz carburé brûle d'une façon incomplète. C'est lui qui, porté au rouge dans la flamme d'une bougie, lui donne les propriétés éclairantes; on rend sa présence évidente, en écrasant une flamme avec un corps froid et blanc comme une soucoupe de porcelaine.

On le fabrique avec de la résine, du goudron, ou toute autre substance très-carburée et à vil prix. Ces matières sont chauffées dans une chaudière au-dessus de la grille d'un foyer dans lequel arrive une quantité d'air insuffisante; elles prennent feu (*fig.* 229). On fait rendre les fumées dans une cham-



(Fig. 229.)

bre dont le plafond est couvert intérieurement d'un cône

mobile, percé en haut d'une ouverture qui fait l'office de cheminée. Quand on veut retirer le noir de fumée on fait descendre ce cône, et le frottement qui a lieu contre les parois détache tout le noir qui s'y est fixé. Souvent on se contente de recueillir le noir de fumée dans des chambres en briques.

Le noir de fumée renferme au moins un cinquième de son poids de matières résineuses et salines. Quand on veut l'obtenir plus pur dans les laboratoires, on le calcine dans des creusets fermés.

Emplois. — Il sert surtout pour la fabrication de l'encre de Chine et de l'encre d'imprimerie.

COKE.

550. C'est le produit de la distillation de la houille.

On opère cette distillation dans des cornues en fonte ou en terre, ou bien dans de grands fours.

D'ordinaire, on distille la houille pour la fabrication du gaz de l'éclairage (606), et le coke est le résidu de la calcination. 100 parties de houille fournissent 50 à 60 p. de coke. Il renferme $\frac{1}{10}$ de son poids de matières minérales.

On carbonise quelquefois la houille par un procédé analogue à celui qui fournit le charbon de bois dans les forêts.

Propriétés. — Sa couleur est grise, son éclat demi-métallique. Il attire l'humidité de l'air : un mètre cube de coke pèse 400 à 430 kilogrammes.

Placé dans l'air, saturé d'humidité, il n'en absorbe que 2 à 3 pour 100. Plongé dans l'eau, il peut en prendre jusqu'à 50 pour 100. Il laisse en brûlant 10 à 15 pour 100 de cendres.

Emplois. — C'est, industriellement parlant, le meilleur combustible; il peut évaporer 74 fois son poids d'eau. Le coke léger, obtenu dans les cornues où l'on fabrique le gaz de l'éclairage, sert pour le chauffage domestique.

Le coke plus dense, obtenu dans les fours, est employé dans l'industrie et pour le chauffage des locomotives.

Le coke est bien moins combustible que le charbon de bois, ce qui tient à sa plus grande densité. Il ne brûle qu'en

grandes masses et sous l'influence d'un bon tirage ; dès que le tirage ou la masse diminue, il s'éteint.

NOIR ANIMAL.

551. On l'obtient par la calcination des os en vases clos. Les os sont placés dans des pots en terre superposés. Le fond de chacun bouche celui qui est au-dessous de lui, et le plus inférieur repose sur le foyer.

Il se dégage dans cette calcination des gaz qui prennent feu. La chaleur produite échauffe les vases supérieurs et diminue la proportion de combustible étranger nécessaire à l'opération. Il se dégage dans cette carbonisation des vapeurs infectes qui incommoderaient le voisinage. On oblige les industriels à faire passer les produits gazeux dans un foyer allumé où ces gaz se brûlent.

Le noir animal n'est pas, à beaucoup près, du charbon pur. Il ne renferme environ que le neuvième de son poids de carbone, et le reste est formé principalement de carbonate et de phosphate de chaux. Souvent on emploie le noir animal dans les laboratoires ou dans les pharmacies pour décolorer les liquides organiques. Il convient dans le plus grand nombre des cas, surtout lorsque les liqueurs sont acides, de se servir de noir préalablement lavé une ou deux fois avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, puis lavé à l'eau tant que ce liquide s'écoule acide. Sans cette précaution le phosphate et les autres sels contenus dans le noir se dissoudraient dans la solution à décolorer. Sa porosité en fait le corps désinfectant et décolorant par excellence.

552. **Propriétés générales du carbone.** — Toute matière animale ou végétale fournit, par une combustion imparfaite, un charbon plus ou moins semblable aux précédents.

Les charbons amorphes sont moins denses et plus combustibles que des charbons cristallisés.

On peut diviser les charbons amorphes en trois classes :

1° Si la matière organique est fusible, comme du sucre, le charbon sera boursouflé, spongieux, luisant.

2° Si la matière est infusible et fixe, comme un os ou du bois, le charbon sera terne et conservera sa forme.

3° Si la matière est volatile et très-carburée ou décomposable en gaz très-carburés, et qu'on la chauffe en présence d'une quantité d'air insuffisante, on aura une flamme fuligineuse qui déposera des flocons légers de noir de fumée.

La densité des charbons croît avec la température de calcination.

La conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité croît aussi avec la température, et surtout avec la durée de la calcination. Le charbon de bois ordinaire conduit mal l'électricité, tandis que la braise des boulangers, qui est du charbon de bois longtemps chauffé, est employée au pied des paratonnerres pour faciliter l'écoulement du fluide électrique dans le sol. Tous les charbons artificiels conducteurs sont obtenus par une calcination continue.

Nous avons vu que les variétés de charbon conductrices de l'électricité sont utilisées dans la construction des piles de Bunsen. On s'en sert aussi pour réaliser les phénomènes lumineux et calorifiques que peut fournir le courant électrique. L'opération s'exécute dans un vase en verre nommé *l'œuf électrique*. Les deux pôles d'une puissante pile se terminent par un morceau de charbon de bois fortement calciné, taillé en pointe, ou par une baguette de charbon de cornue. On rapproche ces charbons jusqu'à ce que l'étincelle jaillisse de l'un sur l'autre. Il en résulte un arc lumineux, qu'on nomme *l'arc voltaïque,* dont l'éclat est tellement vif qu'on ne peut le supporter que quelques instants. Le mieux est de se servir de lunettes bleues quand on est obligé de fixer cette lumière, qui ne le cède qu'à celle du soleil.

Le charbon qui forme le pôle négatif se creuse, tandis que l'autre s'allonge. Cet effet provient du transport d'une partie du charbon du pôle négatif au pôle positif.

Si l'on opère dans l'air, le charbon s'oxyde peu à peu, et il faut que l'appareil soit muni d'un régulateur qui tienne sans cesse les pôles à une distance convenable. Quelquefois on fait le vide dans l'œuf électrique, en raison de cette circonstance.

On a tenté maintes fois de se servir de la lumière électrique pour l'éclairage public, mais on a dû y renoncer, parce qu'elle varie d'intensité, parce qu'elle présente des scintillements et un éclat fatigants, et surtout parce qu'elle est au moins quatre fois plus coûteuse que la lumière du gaz.

Le carbone est infusible et fixe dans les fourneaux de l'industrie et des laboratoires. Despretz a annoncé qu'il est parvenu à en fondre et à en volatiliser de minimes quantités dans l'œuf électrique, au moyen de la chaleur produite par 800 éléments de Bunsen.

553. **Pouvoir absorbant du charbon.** — La propriété la plus remarquable des charbons amorphes est le pouvoir absorbant dont certaines variétés jouissent à un haut degré. On l'utilise pour la décoloration et la désinfection.

Cette propriété est due à la porosité. Le noir animal, qui est le plus poreux des charbons, est celui qui produit les absorptions les plus grandes. Le charbon de bois, la braise, le noir de fumée viennent ensuite; le coke, dont la porosité est très-faible, en est à peine doué. D'après Mitscherlich, le diamètre des pores du charbon de bois est environ d'un centième de millimètre, et il a calculé que la surface totale des cellules, dans un morceau de charbon de bois pesant $0^{gr\cdot},956$ est voisine de 8 mètres carrés.

Le charbon poreux absorbe les gaz : de là son emploi pour la désinfection. Il absorbe les matières colorantes : de là son emploi pour la décoloration. Il absorbe un grand nombre d'autres corps : ainsi il enlève à l'eau l'iode, la chaux, l'acide tannique, l'acétate de plomb, la plupart des sels métalliques, le sulfate de quinine, les matières amères. C'est pourquoi l'on doit éviter l'emploi du charbon pour décolorer les liqueurs dans les analyses et dans les recherches médico-légales.

Si l'absorption est due à la porosité du charbon, ce corps ne doit pas être le seul qui jouisse de cette propriété. En effet, le soufre, le fer pulvérulent, l'arsenic, et un très-grand nombre de corps composés, l'alumine, le sesquioxyde de fer, le sulfure de plomb, etc., sont plus ou moins décolorants.

Un corps peut absorber une certaine matière et n'avoir pas de tendance à en absorber une autre.

Les corps absorbés par le charbon ne s'y combinent pas en général. Ils se fixent dans ses pores comme les matières colorantes se fixent sur les tissus. Il est facile de les retirer en soumettant le charbon à l'action d'un liquide qui soit doué de la faculté de les dissoudre. Si l'on jette une solution étendue d'ammoniaque, ou de carbonate de soude, sur du noir animal qui a absorbé la matière colorante de tournesol, ou celle du campêche, la liqueur s'écoule colorée à travers le filtre sur lequel est le charbon.

Si l'on rapproche l'un de l'autre deux charbons qui ont absorbé, l'un du gaz chlorhydrique, l'autre du gaz ammoniac, il se produit aussitôt des fumées blanches de sel ammoniac qui prouvent que les deux gaz existent à l'état de liberté. D'ailleurs, ces charbons, placés dans le vide, laissent dégager les gaz qu'ils contiennent.

Si l'on place pendant quelques instants une gravure sur l'ouverture d'un vase au fond duquel on a mis de l'iode, ce métalloïde se porte sur le charbon et moins sur le papier blanc. Si l'on applique la gravure sur une feuille de papier amidonné, les traits apparaissent en bleu; ce qui montre que l'iode était libre, car nous avons vu que l'iode combiné n'agit pas sur l'amidon.

Dans certains cas le corps poreux intervient pour produire des réactions : ainsi, quand on introduit dans de l'oxygène un charbon saturé de gaz sulfhydrique il se produit une détonation due à la formation instantanée d'eau et d'acide sulfureux. Des dissolutions d'acétate ou d'azotate de plomb, soumises à l'action du charbon, contiennent, au bout d'un certain temps, de l'acide acétique et de l'acide azotique libres.

M. Melsens a montré récemment que si l'on sature de la braise par du chlore sec, et qu'on l'expose ensuite à l'action de l'hydrogène sec, il se forme une quantité sensible d'acide chlorhydrique dans l'obscurité complète.

Le carbone lui-même joue un rôle actif lorsqu'on fait arri-

ver de l'eau sur du charbon saturé de chlore, car outre l'acide chlorhydrique, il se produit une faible proportion d'acide carbonique.

Néanmoins ces actions chimiques sont rares et le charbon est surtout remarquable par sa faculté d'absorption considérable. Ainsi, M. Melsens est arrivé à préparer de l'ammoniaque, du chlore, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, du cyanogène liquides en plaçant dans le tube de Faraday de la braise saturée par ces gaz.

Le platine jouit, au contraire, au suprême degré, de la propriété de déterminer les réactions chimiques, tandis qu'il n'est doué que d'un pouvoir absorbant peu considérable.

On obtient un produit doué de ces deux propriétés en calcinant du charbon qui a été plongé, pendant dix à quinze minutes, dans une solution chaude de bichlorure de platine. On le nomme *charbon platiné*.

554. **Absorption des gaz.** — Pour constater cette absorption, on plonge un charbon de bois incandescent dans la cuve à mercure, et on le fait passer immédiatement dans le gaz. Le volume absorbé varie avec la nature du gaz, et en général, il est d'autant mieux absorbé qu'il est plus soluble dans l'eau.

1	volume de charbon de bois absorbe :	
90	»	de gaz ammoniac.
85	»	d'acide chlorhydrique.
65	»	d'acide sulfureux.
55	»	d'acide sulfhydrique.
40	»	de protoxyde d'azote.
35	»	d'acide carbonique.
9.25	»	d'oxygène.
7.50	»	d'azote.
1,75	»	d'hydrogène (*de Saussure*).

Il n'y a pas de proportionnalité entre la solubilité de ces gaz et leur absorption. Il résulte même d'expériences de MM. Favre et Silbermann que l'acide sulfureux est plus absorbé que l'acide chlorhydrique.

Ces savants ont remarqué que le coefficient d'absorption varie avec les essences de bois, avec les échantillons d'une même essence, etc.

Il se produit un dégagement de chaleur dans cette absorption. MM. Favre et Silbermann ont reconnu que l'élévation de la température, produite par l'absorption du gaz, est plus grande que celle qui provient de la liquéfaction des mêmes gaz :

	Chaleur de liquéfaction.	Chaleur d'absorption.
Acide sulfureux.....	86,3 calories.....	150,1 calories.
Protoxyde d'azote...	100,6 »	148,3 »

555. **Désinfection.** — C'est un chimiste russe, nommé Lowist, qui le premier a appliqué le charbon à la désinfection.

On utilise principalement cette propriété pour la purification des eaux (167). Si l'on agite dans un flacon une dissolution d'acide sulfhydrique avec du charbon de bois pulvérisé, ou avec du noir animal en poudre ou en grains, la désinfection a lieu au bout de quelques instants.

556. **Décoloration.** — Le noir animal est exclusivement employé à cet usage. La décoloration des jus sucrés en consomme d'énormes quantités.

Lorsque le noir a servi pendant quelque temps à la décoloration, il perd sa faculté absorbante ; on la lui restitue en le soumettant à une calcination en vases clos : c'est la *revivification* du noir. Cette opération se fait quelquefois aujourd'hui en dirigeant de la vapeur d'eau dans des cylindres en fonte chauffés au rouge, où l'on place le noir.

Le noir peut être revivifié vingt à vingt-cinq fois. La perte est de 4 à 5 pour 100 à chaque opération.

Le noir, après ces revivifications successives, constitue un excellent engrais, en raison des phosphates, de la chaux, et des matières organiques qu'il contient.

557. **Propriétés chimiques. Action de l'oxygène.** — Le charbon brûle dans l'air, ou mieux dans l'oxygène en donnant de l'oxyde de carbone, si le carbone est en excès,

de l'acide carbonique si l'oxygène domine. Le plus souvent on obtient ces deux gaz à la fois.

La combustibilité des charbons est d'autant plus faible qu'ils sont plus denses. D'autre part, la combustibilité est diminuée par la conductibilité du charbon pour la chaleur, parce que la chaleur se répand dans toute la masse, et qu'aucun point ne se trouve à une température suffisante pour que la combustion puisse continuer.

Il résulte de cette double propriété que la combustibilité doit décroître avec la température et avec la durée (552) de la calcination. En effet, en carbonisant du linge à une température peu élevée, on obtient un charbon très-léger qui prend feu comme de l'amadou. On prépare pour la fabrication de la poudre un charbon très-léger, en calcinant vers 400° des bois légers, tels que le fusain, le bois de bourdaine. Le charbon de bois s'allume mieux et ne s'éteint pas aussi facilement que le coke. Il en est de même du coke comparé au charbon des cornues à gaz.

Diverses circonstances peuvent influer aussi sur la combustibilité. Le charbon de bois obtenu dans des cylindres à l'abri de l'air est beaucoup plus combustible que le charbon obtenu dans des meules. Les charbons dans lesquels existent des canaux sont plus combustibles que les autres, parce que l'air est appelé dans ces canaux.

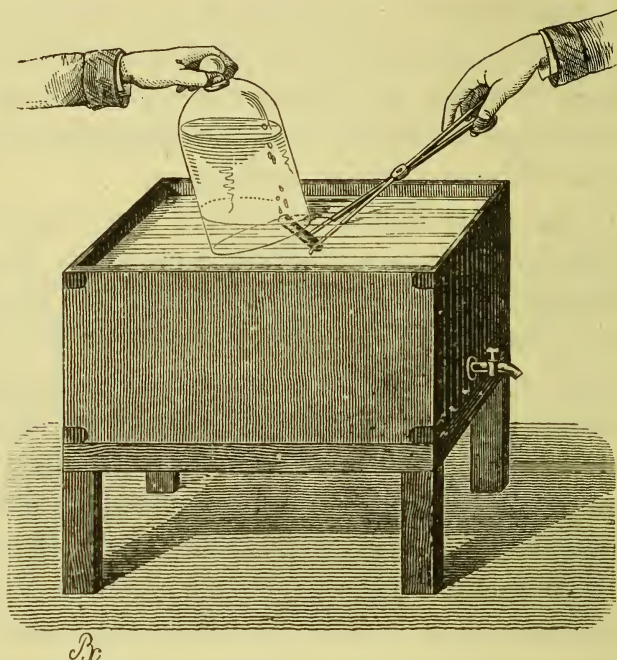
Inversement, une fois que le charbon est assez allumé pour brûler, la chaleur de combustion croît avec la densité, parce que sous le même volume il y a plus de principe combustible : ainsi M. Deville a réalisé avec le charbon des cornues, qui est plus dense que le coke, des températures qu'il n'aurait pas obtenues avec le charbon de bois ou même avec le coke. Ces faits s'expliquent très-facilement.

558. **Action des autres corps.** — L'hydrogène attaque le carbone sous l'influence des étincelles électriques et donne l'acétylène, $C^4 H^2$ (589).

La vapeur de soufre, dirigée sur du charbon rouge (617), fournit du sulfure de carbone.

L'eau est décomposée quand elle passe en vapeur sur du

charbon rouge, ou même si l'on plonge des charbons allumés dans de l'eau (*fig.* 230) :

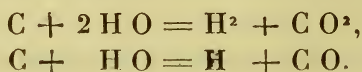


(Fig. 230.)

Dans ce dernier cas, on obtient des mélanges variables. M. Bunsen a trouvé à l'un d'eux la composition suivante :

Hydrogène...........	56,03
Acide carbonique.....	14,65
Oxyde de carbone.....	29,15
Hydrogène carboné....	0,17
	100,00

Si l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur de la braise chauffée au rouge sombre dans un tube en porcelaine, on obtient un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'acide carbonique. Si la température était extrêmement élevée, l'acide carbonique ferait place à l'oxyde de carbone :

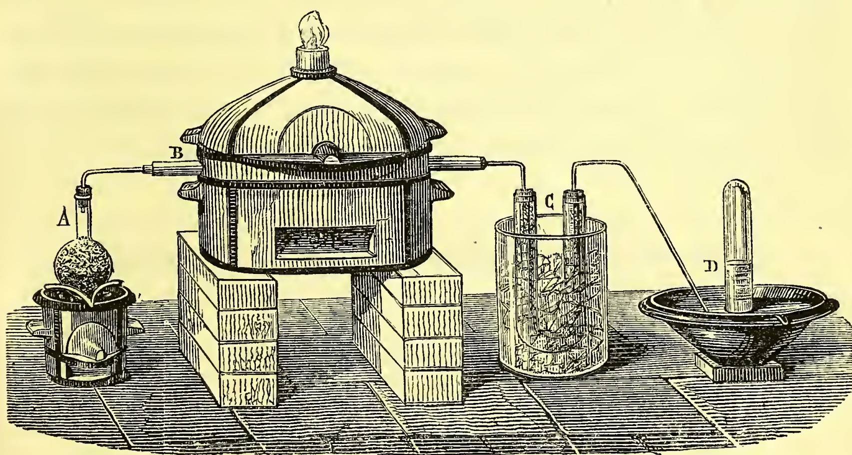


$$C + 2\,HO = H^2 + CO^2,$$
$$C + HO = H + CO.$$

Il est difficile d'atteindre ce dernier point, et d'ordinaire le produit est un mélange des trois gaz. On a proposé d'employer ces gaz (*gaz à l'eau*) pour l'éclairage (142); nous en avons signalé les inconvénients, qui résultent surtout de la présence de l'oxyde de carbone. Si, comme on l'a récemment annoncé, l'action du charbon sur l'eau en présence de la chaux vive ne fournit pas d'oxyde de carbone, cette industrie aurait de grandes chances d'avenir.

L'acide nitrique fumant réagit avec énergie sur le noir de fumée et sur les charbons très-divisés, et il peut même en produire l'inflammation. Il se forme des oxydes inférieurs de l'azote. Ces oxydes attaquent eux-mêmes le charbon, de sorte que si l'on fait passer de l'acide nitrique ou un produit nitreux sur du charbon porté au rouge dans un tube de porcelaine, on n'obtient que de l'azote et de l'oxyde de carbone.

Le gaz ammoniac dirigé sur du charbon porté au rouge dans un tube en terre est attaqué : on obtient de l'hydrogène et de l'acide cyanhydrique.



(Fig. 231.)

A, ballon producteur de gaz ammoniac sec;
B, tube en porcelaine;
C, tube en U refroidi dans un mélange de glace et de sel;
D, vase où l'on recueille l'hydrogène.

L'acide sulfurique hydraté est attaqué par le charbon au-

dessous du point d'ébullition de cet acide : il se forme de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux (306). A une température très-haute ce dernier serait détruit à son tour et on obtiendrait un mélange d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, de soufre, de sulfure de carbone et même d'hydrogène, parce que l'eau de l'acide intervient.

Le charbon réduit les acides de l'arsenic et du phosphore.

Il ne décompose pas l'acide borique et la silice.

Il est sans action sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique.

Tous les oxydes métalliques, sauf ceux des métaux alcalino-terreux et terreux, sont décomposés par le charbon et ramenés à l'état métallique.

559. **Équivalent du carbone.** — On a choisi 6 pour équivalent du carbone, parce que c'est la quantité de carbone qui entre dans le poids 22, équivalent de l'acide carbonique (55).

Usages. — Le charbon sert presque exclusivement à produire de la chaleur. On l'utilise dans les laboratoires et dans les arts métallurgiques pour réduire les composés oxygénés, en général, et surtout les oxydes métalliques. Il est employé en médecine comme absorbant des gaz. Nous avons insisté sur le pouvoir décolorant et désinfectant du charbon.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE.

Il existe plusieurs combinaisons oxygénées du carbone :

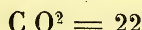
L'oxyde de carbone......	$C\,O$,
L'acide carbonique.......	$C\,O^2$,
L'acide oxalique.........	$C^2\,O^3$, $H\,O$,
L'acide mésoxalique......	$C^3\,O^4$,
L'acide rhodizonique.....	$C^7\,O^7$, $3\,H\,O$,
L'acide croconique.......	$C^5\,O^4$, $H\,O$,
L'acide mellitique........	$C^4\,O^3$, $H\,O$.

Nous n'examinerons ici que l'oxyde de carbone C O et l'a-

cide carbonique CO^2. L'étude de ce dernier nous occupera d'abord, parce qu'elle éclairera plusieurs points de l'histoire de l'oxyde de carbone.

ACIDE CARBONIQUE.

SYNONYMES : Air crayeux, air fixe.



$$CO^2 = 22$$

C =	27,27....	6....	1^v
O^2 =	72,73....	16....	2^v
CO^2 =	100,00....	22....	2^v

Gaz non vénéneux, liquéfiable, dont la densité est considérable, 1,529. Il éteint les corps en combustion. Acide faible, troublant l'eau de chaux.

560. **Historique.** — Ce gaz est le premier qui ait été distingué de l'air atmosphérique. Paracelse et Van Helmont l'obtinrent par la calcination de la craie ou des pierres à chaux : de là le nom d'air crayeux, sous lequel il fut connu dans l'origine.

Au dix-huitième siècle, Black montra que ce gaz neutralise les propriétés de la chaux, que la partie alcaline de la craie reste après la calcination, que cette chaux peut de nouveau fixer l'acide crayeux, et qu'on chasse cet acide de la craie en la soumettant à l'action d'un acide.

Black fit voir aussi que ce corps s'unit aux alcalis, les neutralise, leur donne la propriété de faire effervescence avec les acides, de cristalliser, et que les alcalis dépouillés de ce principe deviennent caustiques. Il désigna cet acide sous le nom d'air fixe. Macbride étendit ces idées, et prouva que cet acide est le même que celui qui se dégage pendant la fermentation des matières organiques.

Priestley fit connaître ses propriétés principales. Lavoisier démontra par la synthèse qu'il renferme du carbone et de l'oxygène, et établit à peu près sa composition. Berzélius, puis MM. Dumas et Stas, reprirent l'étude de ce dernier point,

et, grâce au travail de ces deux derniers savants, la composition de l'acide carbonique et par suite l'équivalent du carbone sont irrévocablement fixés.

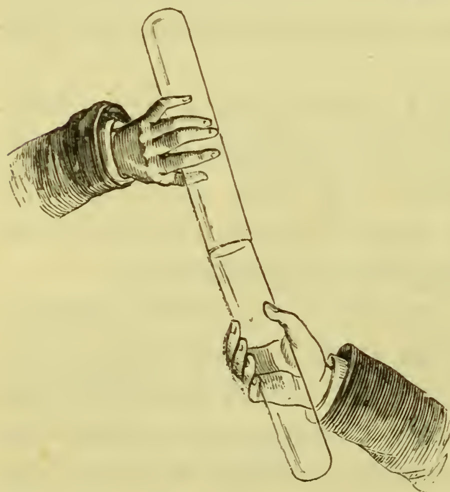
Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, sans odeur, doué d'une saveur aigrelette, qu'il communique à l'eau dans laquelle il est dissous. On ressent une sensation de chaleur et un picotement très-vif à la peau, quand on est placé dans de l'air qui en est fortement chargé, comme on l'est aux bains du mont Dore, de Mariendal, de Carlsbad.

561. **Densité.** — Sa densité est considérable : elle est représentée par le nombre 1,529 : soit 1^{gr}, 977 pour le poids du litre.

Cette grande densité est mise en évidence par les expériences suivantes :

1° On éteint une bougie en versant sur elle de l'acide carbonique.

2° Si l'on applique une éprouvette pleine d'air contre l'ouverture d'une éprouvette pleine d'acide carbonique, tournée vers le bas (*fig.* 232), il passe immédiatement beaucoup d'acide carbonique dans la première, car une bougie allumée s'y éteint presque aussitôt.



(Fig. 232.)

3° Si l'on fait tomber des bulles de savon dans un vase large plein d'acide carbonique, elles rebondissent au moment où elles arrivent de l'air dans les premières couches d'acide carbonique, et elles y restent suspendues jusqu'à ce qu'elles se déchirent.

4° Si l'on fait pénétrer lentement jusqu'au milieu d'une large éprouvette un flacon d'un diamètre à peine plus faible que le diamètre intérieur de l'éprouvette, on chasse l'acide carbonique de la moitié supérieure de l'éprouvette et on laisse

l'acide carbonique dans l'autre moitié. L'acide carbonique s'y maintient, car si l'on fait descendre dans l'éprouvette deux bougies placées sur un même fil de fer, la bougie supérieure continue à brûler et l'autre s'éteint.

Cette dernière expérience rend compte de ce qui se passe dans la grotte du Chien, près de Naples, où se dégage sans cesse de l'acide carbonique.

L'homme n'y éprouve aucun malaise, tandis qu'un animal de petite taille, comme le chien, y est rapidement asphyxié, parce que le gaz carbonique se maintient dans les couches inférieures, puis s'écoule par l'ouverture de la grotte.

562. **Liquéfaction, solidification.** — L'acide carbonique se contracte par la pression un peu plus que la loi de Mariotte ne l'exige.

D'après Faraday, l'acide carbonique se liquéfie,

à 0°	sous une	pression de	38,5	atm.
à 15°	—	—	50	»
à 30°	—	—	73	»

M. Thilorier est parvenu à opérer cette liquéfaction sur une grande échelle, et même à solidifier l'acide carbonique au moyen du froid considérable que l'acide carbonique liquide produit en se vaporisant à l'air sous la pression ordinaire. Il opérait dans des vases en fonte; une explosion terrible ayant coûté la vie à son préparateur, à l'École de pharmacie de Paris, on se sert aujourd'hui d'un appareil imaginé par M. Donny, qui est formé de trois métaux superposés. Le vase intérieur est en plomb, il est recouvert de cuivre rouge, et cette double enveloppe est renforcée par des cercles en fer forgé.

L'appareil se compose d'un générateur et d'un récipient (*fig.* 233) :

Le générateur est suspendu sur deux pointes d'un support en fonte B, et peut osciller et tourner entièrement autour de l'axe horizontal mené par ces pointes.

On commence par y introduire 1800gr de bicarbonate de soude et 4 litres ½ d'eau chauffée vers 40°, puis on y place

(Fig. 233.)

un tube en cuivre contenant 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré. On ferme cet appareil avec un bouchon à vis, on l'incline de façon à lui faire dépasser l'horizontale, afin de faire écouler l'acide sulfurique sur le carbonate, et on le fait tourner une ou deux fois sur lui-même pour mélanger les trois substances :



$$NaOHO2CO^2 + SO^3HO = NaO, SO^3 + H^2O^2 + 2CO^2.$$

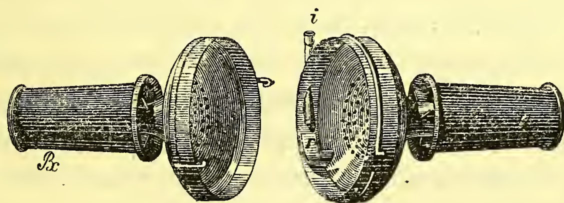
On met en communication le générateur et le récipient par un tube en cuivre, et l'on ouvre les robinets après une dizaine de minutes de contact. Une distillation très-rapide se déclare, en raison de la différence de pression. Comme la quantité d'acide carbonique, formée par 1800^{gr} de bicarbonate de soude, dans cet espace, produit une pression plus considérable que celle que nous avons indiquée plus haut, une certaine quantité d'acide carbonique se liquéfie dans le récipient, qui est à une température plus basse que le générateur.

On vide les matières qui restent dans ce vase, et l'on recommence une deuxième opération; la distillation a lieu du générateur au récipient, par suite de la différence de température à laquelle sont soumis les vases. Si, pour fixer les idées, nous supposons que celle du premier soit de 30°, que celle du second soit de 15°, la distillation aura lieu en raison d'une pression de 23 atmosphères, puisque la pression sera de 73 atmosphères dans le générateur et de 50 atmosphères dans le récipient.

Après 5 ou 6 opérations, on obtient environ 2 litres d'acide carbonique liquide dans le récipient.

Si l'on ouvre le robinet du récipient, l'acide carbonique liquide est projeté avec une grande violence hors du vase, et quand il arrive sous la pression simple de l'atmosphère il prend l'état gazeux. Il résulte de ce changement d'état un refroidissement tellement intense qu'une partie notable de l'acide carbonique se solidifie sous forme d'une fumée blanche.

Pour condenser cette neige d'acide carbonique, on fait passer le jet dans une boîte en laiton très-mince, composée de deux parties, s'emboîtant l'une dans l'autre, qu'on peut réunir et séparer facilement (*fig.* 234). Le gaz arrive par l'ouverture *i*, s'élance dans la boîte tangentiellement à son contour, et rencontre une petite languette *r*, qui brise le courant. Une partie du gaz se solidifie et le reste s'échappe par les ouvertures ménagées dans les poignées de la boîte.



(Fig. 234.)

Un sac en laine remplace cette boîte avec avantage.

Cette masse neigeuse s'évapore à peine, en raison de sa mauvaise conductibilité. Placée sur la main, elle n'y produit pas une sensation de froid très-considérable, parce qu'il se

dégage sans cesse de l'acide carbonique gazeux qui empêche le contact, tandis qu'on éprouve une sensation douloureuse, semblable à celle d'une brûlure, si l'on comprime ces flocons sur la peau.

Quand on mêle cette matière avec un liquide, comme l'éther, qui la délaye sans se combiner avec elle, le contact s'établit, la conductibilité s'accroît, et l'on obtient un mélange frigorifique au moyen duquel on congèle immédiatement l'eau, le mercure, l'acide sulfureux. Tous les gaz, à l'exception de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote parmi les corps simples; du bioxyde d'azote, de l'oxyde de carbone et du gaz des marais parmi les gaz composés qui font partie de cette étude, ont pu être liquéfiés par cet agent de réfrigération, qui abaisse la température à — 90°, et même à — 110°, quand on place le mélange sous le récipient de la machine pneumatique.

L'acide carbonique se solidifie lui-même, lorsqu'on le fait arriver dans un tube refroidi par l'acide carbonique et l'éther ou encore en le dirigeant sous une pression de 4 atmosphères dans un tube entouré d'ammoniaque liquéfiée, soumise à l'action d'une machine pneumatique. Il ne se présente pas, dans cette circonstance, en flocons blancs, comme lorsque la solidification a lieu d'une façon brusque; il forme une masse incolore, semblable à la glace. L'eau nous offre le même phénomène : quand elle est congelée brusquement, elle se présente en flocons opaques; quand elle passe lentement de l'état liquide à l'état solide, elle constitue des masses incolores et transparentes comme le verre. L'acide carbonique solide fond à — 65°.

On obtient aussi cet acide à l'état liquide en faisant arriver le gaz carbonique au milieu d'un tube plongé dans de l'ammoniaque liquéfiée en communication avec une machine pneumatique.

L'acide carbonique liquide possède une dilatabilité considérable, et son coefficient de dilatation est supérieur à celui du gaz carbonique. En effet, sa densité est

0,923 à 0°,
et 0,648 à 30°,

ce qui revient à dire que son volume augmente dans le rapport de 10 à 14, quand la température s'élève de 0° à 30°. Cette grande dilatabilité n'est pas particulière à l'acide carbonique, elle appartient à tous les corps qui ne sont maintenus liquides qu'à la faveur d'une pression très-forte.

563. **Solubilité.** — L'eau dissout environ son volume d'acide carbonique; c'est pourquoi l'on doit toujours recueillir cet acide sur le mercure, quand on exécute une analyse. Lorsque la pression augmente, l'acide carbonique se contracte et la proportion dissoute croît. Si l'acide carbonique suivait exactement la loi de Mariotte (et ce n'est pas tout à fait exact), il y aurait, sous une pression de six atmosphères, un poids d'acide carbonique dissous six fois plus grand qu'à la pression ordinaire, quoique, en résumé, l'eau n'ait dissous dans ces conditions que son propre volume d'acide carbonique.

La mousse qui se produit lorsqu'on débouche une bouteille d'eau de Seltz, de vin de Champagne, ou de limonade, est due au départ de l'acide carbonique dissous à la faveur de la pression à laquelle il était soumis. Ces liquides abandonnés à l'air un temps suffisant n'en retiennent plus que de très-petites quantités. En effet, supposons que l'air atmosphérique renferme $\frac{4}{10,000}$ d'acide carbonique, ce gaz exercera sur le liquide une pression qui sera les $\frac{4}{10,000}$ de celle qu'il exercerait s'il était à la pression normale, c'est-à-dire, il exercera une pression 2500 fois moindre. Dès lors un litre d'eau dissoudra un litre d'acide carbonique, dont le poids sera le poids du litre d'acide carbonique divisé par 2500; or :

$$\frac{1^g,977}{2500} = 0^g,00079$$

Cependant, il reste en dissolution une quantité d'acide carbonique plus grande que la théorie ne l'indique. On en a la preuve en agitant de l'eau de Seltz avec un corps rugueux, du pain, du biscuit, etc., car du gaz se dégage en abondance.

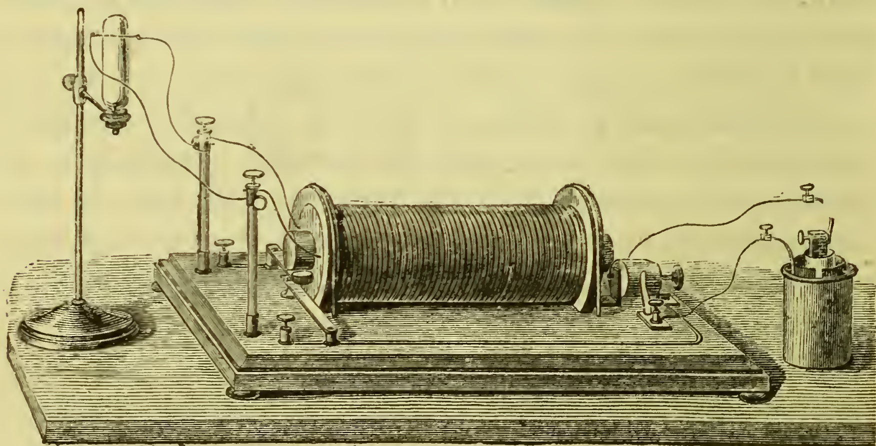
564. **Action de la chaleur.** — M. H. Sainte-Claire Deville a produit la décomposition de l'acide carbonique par la chaleur.

Pour répéter cette expérience, on prend un tube de porcelaine dans lequel on en fait entrer un autre, plus étroit, préalablement rempli de fragments de porcelaine. On entoure cet appareil d'un tube en fer luté avec de l'argile, et on le chauffe vers 1300°.

On dirige dans cet appareil un courant d'acide carbonique pur, et l'on recueille les gaz sur une petite cuve en porcelaine, contenant une solution de potasse, dans un tube renfermant également de la potasse. Le gaz non absorbé est un mélange de deux volumes d'oxyde de carbone et d'un volume d'oxygène.

La quantité d'acide carbonique non décomposée est considérable, par rapport à la portion qui est réduite en ses éléments.

565. **Action des étincelles électriques.** — Elles opèrent partiellement la décomposition de l'acide carbonique en oxyde de carbone et en oxygène (*fig.* 235). L'action ne peut pas se



(Fig. 235.)

compléter, parce que l'oxyde de carbone et l'oxygène ont la faculté de s'unir sous l'influence de l'étincelle électrique, et il se forme un état d'équilibre où l'on observe ces trois gaz dans un certain rapport.

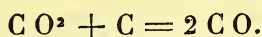
566. **Action des principaux corps.** — L'acide carbonique n'est pas attaqué par l'oxygène. Il éteint les corps en combustion, comme l'azote.

Les corps avides d'oxygène le détruisent. Si l'on fait passer des volumes égaux d'hydrogène et d'acide carbonique à travers un tube porté au rouge, on obtient de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau :



$$CO^2 + H = CO + HO.$$

Il est également ramené à l'état d'oxyde de carbone par le charbon porté à la température du rouge (558) :



$$CO^2 + C = 2\,CO.$$

Le phosphore, le silicium, le bore, se comportent de la même façon. L'action est plus profonde si l'on emploie un carbonate; le phosphore et le silicium chauffés au rouge avec le carbonate de soude donnent du carbone et du phosphate, ou du silicate de soude.

Les métaux des premières sections ramènent l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone.

Les hydracides sont sans action sur lui.

567. **Acidité.** — C'est un acide faible, qui dans les conditions ordinaires, ne communique à la teinture de tournesol que la couleur rouge vineux. Si l'on foule de l'acide carbonique dans la teinture de tournesol, sous une pression de 2 atmosphères, on obtient la couleur rouge pelure d'oignon (*M. Malaguti*).

Il ne forme le plus souvent avec les bases qu'une seule classe de sels, dont la formule générale est MO, CO^2. Ce sont les sels neutres (51).

Les alcalis et les oxydes alcalino-terreux donnent naissance à des bicarbonates $MOHO, 2CO^2$. L'acide carbonique est donc un acide bibasique, comme l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, l'acide pyrophosphorique (320), et il serait mieux de lui attribuer la formule C^2O^4.

568. **Propriétés caractéristiques.** — Il éteint les corps en

combustion et il trouble l'eau de chaux : ce dernier caractère le distingue de l'azote.

569. **Action sur l'organisme.** — Ce n'est pas un gaz délétère; il n'entretient pas la respiration, parce qu'il prive du contact de l'oxygène de l'air.

C'est le produit de la respiration des animaux. L'air ne devient irrespirable que lorsqu'il contient 25 à 30 pour 100 de cet acide. L'oxyde de carbone est beaucoup plus dangereux que lui. Néanmoins, l'acide carbonique cause quelquefois des asphyxies parce qu'il s'accumule, en raison de sa grande densité, dans les égouts, dans les caves, dans les celliers où l'on fait le vin, etc. Cette action s'explique parfaitement. La respiration est un échange qui s'opère dans le sang, et il est clair que, si l'air est chargé d'acide carbonique, l'échange ne se fait que d'une manière insuffisante entre l'oxygène de l'air et le gaz carbonique dissous dans le sang, et l'hématose n'a pas lieu.

Quand on pénètre dans des localités où l'on soupçonne la présence de ce gaz, il faut se faire précéder d'une bougie allumée, et rétrograder si la bougie s'éteint. La bougie cesse de brûler dans l'air contenant une proportion d'acide carbonique insuffisante pour produire l'asphyxie.

On assainit au moyen des alcalis les atmosphères viciées par l'acide carbonique. Si l'on emploie l'ammoniaque, l'action sera rapide par suite de son état gazeux, mais l'excès d'ammoniaque pouvant être nuisible, on préfère recourir à un alcali fixe, dont l'action, plus lente, est tout aussi efficace. On emploie la potasse, la soude en dissolution, la chaux éteinte ou un mélange de sulfate de soude et de chaux éteinte à équivalents égaux.

L'acide carbonique donne naissance à des phénomènes d'anesthésie analogues à ceux qu'on utilise si fréquemment aujourd'hui avec l'éther ou le chloroforme. Le chien qui sert à faire l'expérience dans la grotte de Pouzzoles n'est pas tué par l'acide carbonique, il revient à la vie quelque temps après qu'on l'a retiré, et il sert aux guides un grand nombre de fois.

L'acide carbonique produit à la peau un picotement énergique, une sensation de chaleur très-vive : aussi emploie-t-on dans un grand nombre d'établissements d'eaux minérales le gaz carbonique directement pour activer la transpiration, produire une excitation à la peau, et ramener la chaleur dans les parties extérieures de l'organisme.

570. **Composition.** — Lavoisier l'a déterminée en brûlant du charbon dans l'oxygène. On peut opérer cette synthèse dans un ballon à deux tubulures latérales. On engage dans ces deux ouvertures deux tiges de laiton terminées, l'une, par un fil de platine, l'autre, recourbée, par une petite capsule de platine contenant du charbon pur en petite quantité par rapport à l'oxygène contenu dans le vase.

On fait le vide dans ce ballon, on le remplit d'oxygène, puis on enflamme le charbon à l'aide du courant électrique, en faisant arriver la pointe de platine très-près du charbon contenu dans la capsule. Quand la combustion est terminée et que l'appareil est refroidi, on trouve que le volume d'acide carbonique est sensiblement égal au volume d'oxygène employé; il le serait d'une façon précise, si l'acide carbonique suivait parfaitement la loi de Mariotte, mais il se comprime un peu, et le gaz diminue légèrement de volume.

En retranchant de la densité de l'acide carbonique.	1,529
la densité de l'oxygène........	1,105
on obtient le nombre....	0,424

La détermination précise de la composition de l'acide carbonique et, par suite, de l'équivalent du carbone présentait un immense intérêt, car le carbone fait partie de toutes les matières organiques, et l'on ne pouvait pas arriver à établir leur composition si l'on n'était pas fixé sur l'équivalent du carbone comme on l'était sur ceux de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote. Il était impossible d'avoir une confiance absolue dans le procédé précédent, tant parce que l'acide carbonique ne suit pas rigoureusement la loi de Mariotte ou qu'il peut se former de l'oxyde de carbone, que par cette autre raison que ce procédé repose sur des mesures de volumes.

MM. Dumas et Stas ont résolu cette importante question par la méthode pondérale suivante.

571. **Procédé Dumas et Stas pour la synthèse de l'acide carbonique.** — *Principe.* On pèse un poids déterminé de charbon dans une nacelle de platine; on le chauffe au rouge dans un tube de porcelaine, sous l'influence d'un courant d'oxygène pur et sec; on débarrasse l'acide carbonique formé des traces d'oxyde de carbone qu'il peut contenir, en le forçant à traverser un tube renfermant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et l'on recueille l'acide carbonique dans des tubes pesés contenant de la potasse : l'augmentation de leur poids donne la quantité d'acide carbonique provenant de la combustion du poids de charbon brûlé. Les auteurs ont opéré sur du diamant, sur du charbon de sucre, etc., c'est-à-dire sur les variétés de charbon les plus pures. Cependant, comme ces matières renferment le plus souvent quelques substances étrangères, ils avaient soin de peser la nacelle après l'expérience, et ils défalquaient du poids total mis dans la nacelle le poids des cendres qui restent. MM. Dumas et Stas ont trouvé que 1^{gr} de carbone fournit, en brûlant, $3^{gr},6666$ d'acide carbonique (*fig.* 237) :

A, gazomètre d'oxygène.

B, tube contenant de la potasse humide.

C, D, tubes pleins de potasse solide.

E, tube en porcelaine renfermant le charbon pesé dans une nacelle de platine.

E, F, tube en verre vert contenant de l'oxyde de cuivre dans le but de transformer en acide carbonique l'oxyde de carbone qui aurait pu se former.

G, tube renfermant de l'acide sulfurique destiné à retenir un peu d'eau venant des bouchons, etc.

H, tube de Liebig contenant une solution de potasse.

I, tube renfermant de la pierre ponce alcaline.

J, tube contenant de la potasse solide.

K, tube à potasse destiné à retenir l'humidité et l'acide carbonique de l'air.

572. **Équivalent de l'acide carbonique.** — Pour le déter-

miner, on a recours à la calcination de certains carbonates, tels que le carbonate de chaux, qui se détruisent par la chaleur en donnant l'oxyde métallique pur.

Si l'on calcine 50 parties de ce sel, Ca O, CO^2, c'est-à-dire la quantité qui renferme

un équivalent de chaux
$$28 = 20 \text{ Ca} + 8 \text{ O},$$

on obtient un résidu de chaux Ca O pesant 28.

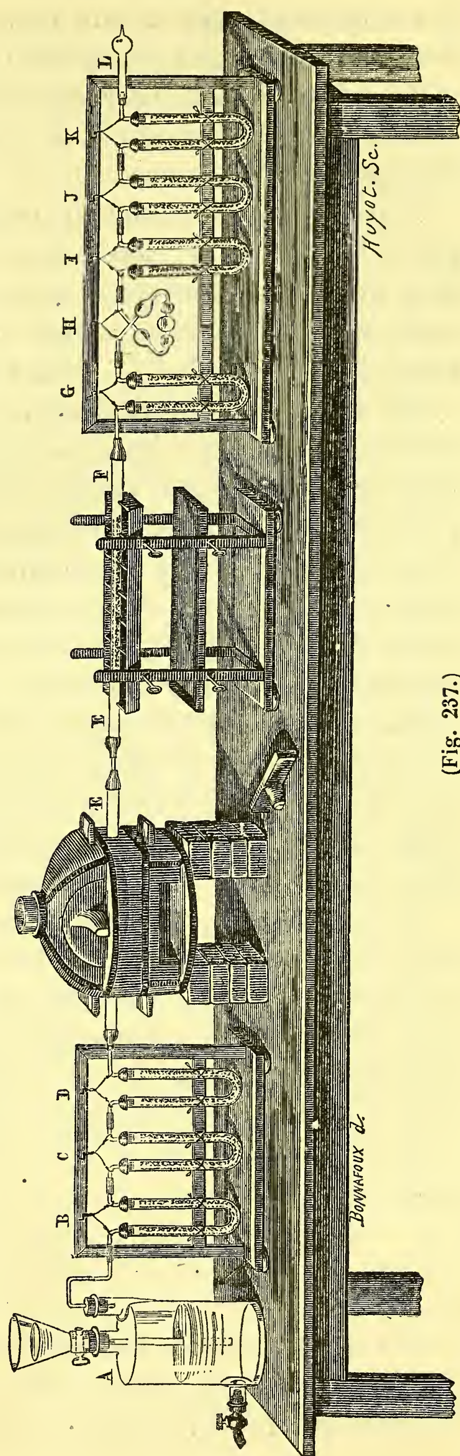
Donc l'acide carbonique dégagé pèse $50 - 28 = 22$.

1° Ces 22 d'acide carbonique représentent l'équivalent de l'acide carbonique, parce que c'est la quantité de cet acide qui forme des carbonates neutres (51) avec 47 de potasse, 28 de chaux, ou avec une quantité de tout autre protoxyde contenant 8 d'oxygène.

2° Sa formule est C O^2 parce que ces 22 sont formés

de $16 = 2 \times 8$ d'oxygène
et de 6 de carbone,

quantité de ce dernier corps qu'on prend pour



(Fig. 237.)

son équivalent, précisément parce que c'est le poids de carbone qui entre dans l'équivalent de l'acide carbonique.

3° La formule $C\ O^2$ correspond à 2 volumes de vapeur, car l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène et O^2 représente 2 volumes.

Il serait plus rationnel de représenter l'acide carbonique par la formule $C^2\ O^4$, parce que ce corps possède les caractères des acides bibasiques, comme l'acide sulfureux, l'acide sulfurique (320); son équivalent serait alors 44. Dans l'enseignement, la formule $C\ O^2 = 22$ est encore admise.

573. **Équivalent du carbone en volume.** — L'équivalent du carbone en volume n'est pas connu, parce que le carbone n'est pas sensiblement volatil, et par suite qu'on n'a pas pu prendre la densité de sa vapeur. On ne peut faire que des hypothèses, et les avis des chimistes sont partagés. L'opinion la plus accréditée est celle qui consiste à représenter l'équivalent du carbone par un volume de vapeur. Cette opinion repose sur la vérification d'une des règles établies par Gay-Lussac sur les volumes gazeux (68).

Nous avons montré que d'ordinaire lorsque 1 volume d'un gaz s'unit à deux volumes d'un autre il y a condensation de $\frac{1}{3}$ tandis que dans le cas où 1 volume d'un gaz s'unit à 1 volume d'un autre il n'y a pas de condensation.

L'acide carbonique contient un volume d'oxygène égal au sien; donc il est logique d'admettre que ce volume d'acide carbonique renferme, non pas un volume, mais un demi-volume de carbone. C'est pourquoi nous dirons que 2 volumes d'acide carbonique, qui constituent son équivalent, sont formés de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de vapeur de carbone, et par suite que $C = 1$ volume. Ce volume pèse 0,829, car on a

$$\frac{16}{6} = \frac{2,212}{x};\ x = 0,829$$

574. **État naturel. Importance de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique joue un rôle considérable dans la nature. Il existe à l'état libre dans le sol : les volcans en laissent

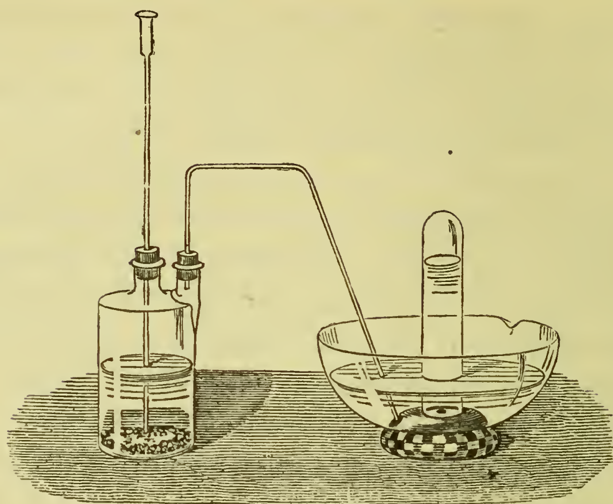
échapper des torrents; beaucoup d'eaux minérales en sont saturées, et il s'en dégage du sol dans une foule d'exploitations souterraines, et notamment dans les houillères. Il se rencontre plus abondamment encore à l'état de carbonates divers, et notamment à l'état de carbonate de chaux, qui constitue à lui seul une grande partie de l'écorce du globe.

Nous savons que l'acide carbonique, incessamment dégagé du sol, est loin d'être la source principale de l'acide carbonique qui existe dans l'air; la combustion, la putréfaction, la respiration en émettent chaque jour des quantités énormes dans l'atmosphère. Nous avons montré pareillement (202) que l'acide carbonique ne s'accumule pas dans l'air, parce qu'il y a des causes d'absorption de ce composé; de telle sorte qu'il s'établît journellement un équilibre si parfait entre la production et la consommation, qu'il n'en existe jamais que 4 à 6 dix-millièmes dans l'atmosphère. Nous rappellerons que ces causes sont, d'une part, la formation d'une multitude innombrable d'animaux qui enlèvent l'acide carbonique à l'air par l'intermédiaire de l'air, et le ramènent au sol sous forme de carbonate de chaux, et, d'autre part, la respiration des végétaux, dont les parties vertes ont la propriété de décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière pour fixer le carbone, et de restituer à l'air l'oxygène que les animaux en ont enlevé sous forme d'acide carbonique.

575. **Préparation.** — L'acide carbonique est le résultat de la combustion du charbon dans l'air en excès. Comme le gaz obtenu dans ces conditions contient, outre un peu d'oxyde de carbone, tout l'azote de l'air, on ne se sert jamais de ce moyen de préparation dans les laboratoires.

On a toujours recours aux carbonates : parmi eux on choisit le carbonate de chaux, que la nature offre en très-grande abondance à l'état de pierre à chaux ou à bâtir, de coquillages, de marbre, de craie, etc. Ce carbonate est traité par un acide; d'ordinaire, on emploie le marbre ou la craie et l'acide chlorhydrique.

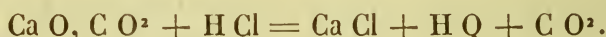
On concasse le marbre en petits fragments qu'on introduit dans l'appareil qui sert à préparer l'hydrogène (*fig.* 238).



(Fig. 238.)

On remplit à moitié le flacon d'eau ordinaire, et l'on y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir.

La réaction est due à la volatilité de l'acide carbonique; elle se représente par l'égalité :



$$Ca\,O, C\,O^2 + H\,Cl = Ca\,Cl + H\,O + C\,O^2.$$

On ne pourrait pas substituer l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique, parce qu'il se formerait du sulfate de chaux qui, étant à peu près insoluble, recouvrirait le marbre d'une couche solide et le préserverait de l'action ultérieure de l'acide sulfurique.

Si l'on remplace le marbre par la craie, qui est un corps très-poreux, on peut faire usage d'acide sulfurique :



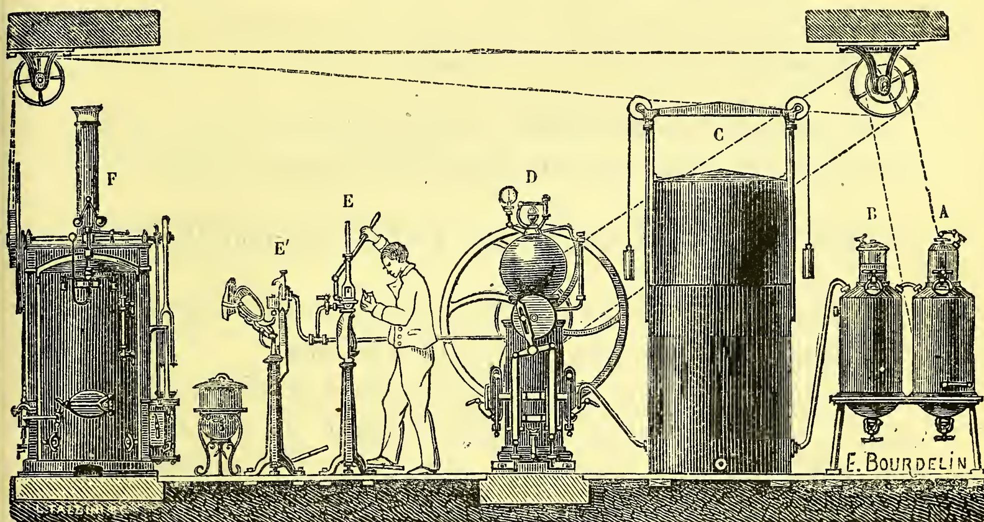
$$Ca\,O, C\,O^2 + S\,O^3, H\,O^3 = Ca\,O, S\,O^3 + H\,O + C\,O^2.$$

C'est ce qu'on fait dans les fabriques d'eau de Seltz.

576. **Usages.** — L'acide carbonique est principalement employé pour la fabrication des limonades, et surtout des eaux gazeuses connues sous le nom d'*eaux de Seltz*. L'acide carbonique est obtenu dans ces fabriques par l'action de l'acide sulfurique sur la craie réduite en poudre. On ne doit pas faire usage d'acide chlorhydrique en raison de sa volatilité, parce

que l'acide carbonique en entraînerait une proportion sensible, qui ne serait pas retenue par les vases laveurs en raison de la rapidité du dégagement.

On recueille l'acide carbonique dans un gazomètre; une pompe puise à la fois de l'eau dans un baquet et de l'acide carbonique dans le gazomètre, et foule ce mélange à 6 ou 8 atmosphères dans un vase métallique à parois très-fortes, d'où on le soutire dans des siphons (*fig.* 239).



(Fig. 239.)

Appareil de MM. Hermann-Lachapelle et Glover.

A, vase en cuivre intérieurement doublé de plomb où l'on fabrique l'acide carbonique par la réaction de la craie (*blanc d'Espagne, blanc de Meudon*) sur l'acide sulfurique ; ce dernier tombe goutte à goutte du dessus de ce vase A.

B, flacon laveur.

C, gazomètre.

D, sphère métallique où l'on comprime à la fois du gaz carbonique et de l'eau.

E, E, appareils mécaniques où l'on place et où l'on remplit les bouteilles et les siphons.

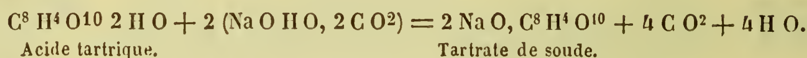
F, machine à vapeur qui produit la force nécessaire pour

agiter le blanc de Meudon en A et pour pomper l'eau et le gaz dans le vase D.

On prépare cette eau gazeuse sur les tables dans l'appareil Briet, que chacun connaît.

L'acide carbonique y est produit par un mélange de bicarbonate de soude et d'acide tartrique. L'action n'a lieu que lorsque l'appareil est fermé, parce que les matières ne s'attaquent qu'en présence de l'eau.

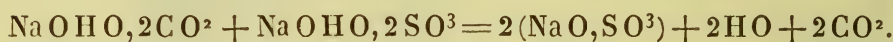
La réaction est la suivante :



$$C^8H^4O^{10}\,2HO + 2\,(NaO\,HO,\,2CO^2) = 2\,NaO,\,C^8H^4O^{10} + 4\,CO^2 + 4\,HO.$$

Acide tartrique. Tartrate de soude.

On a proposé de remplacer l'acide tartrique par le bisulfate de soude, résidu de la fabrication de l'acide nitrique :



$$NaO\,HO,2CO^2 + NaO\,HO,2SO^3 = 2(NaO,SO^3) + 2HO + 2CO^2.$$

La consommation de l'eau de Seltz s'est accrue d'une façon considérable depuis une quinzaine d'années.

L'acide carbonique est employé pour la fabrication de la céruse dans les usines de MM. Bruzon et C[ie], à Tours, et de M. Roard, à Clichy. On s'en sert dans quelques fabriques de sucre pour saturer la chaux que l'on a fait entrer dans les jus. On le prépare, dans ces deux sortes de fabrications, par la combustion du coke ou du charbon ou de bois.

On a proposé de se servir de l'acide carbonique pour la fabrication du pain. La farine est placée dans un vase métallique fort, où l'on fait arriver peu à peu de l'eau chargée d'acide carbonique sous une pression de 7 à 8 atmosphères. La fabrication est plus propre, car on remplace le brassage à la main par le brassage avec l'acide carbonique et un agitateur mécanique. Elle est plus rapide, car il n'y a pas besoin de faire lever le pain (en effet, le pain lève par suite d'une fermentation qui dégage de l'acide carbonique, et il faut un certain temps pour que cette fermentation se déclare). De plus et surtout, la fermentation amène l'altération d'une certaine

portion de la farine, ce qui n'a pas lieu dans le nouveau procédé. Enfin le pain est, dit-on, plus blanc. Quand le pétrissage est fait on ouvre une bonde; l'acide carbonique chasse la pâte sous forme d'une masse qu'on découpe et qu'on enfourne.

L'acide carbonique est un des principes actifs d'un grand nombre d'eaux minérales qu'on désigne sous le nom d'eaux *acidules*.

Beaucoup d'eaux naturelles dites *alcalines*, comme l'eau de Vichy par exemple, doivent leur activité aux bicarbonates de potasse, de chaux, et surtout de soude qu'elles renferment; ces carbonates sont en dissolution dans de l'eau très-chargée d'acide carbonique. Certaines eaux *ferrugineuses*, comme celles de Spa, d'Orezza, ont pour principe actif le carbonate de fer dissous à la faveur de l'acide carbonique.

L'acide carbonique joue un rôle considérable dans la nature: il est le principal aliment des végétaux. C'est par son intermédiaire que la silice, le carbonate de chaux, tous trois insolubles dans l'eau, peuvent exister en dissolution dans les eaux naturelles et pénétrer ensuite dans les végétaux et les animaux au développement desquels ils sont nécessaires.

OXYDE DE CARBONE.

$$CO = 14.$$

C =	42,86....	6....	1^v
O =	55,26....	8....	1^v
CO =	100,00....	14....	2^v

Gaz neutre, toxique, non liquéfiable. Il brûle avec une flamme bleue, il ne trouble point l'eau de chaux.

Historique. — Ce gaz a été découvert par Lassonne et Priestley, vers la fin du siècle dernier.

577. **Propriétés physiques.** — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, sans odeur et sans saveur, il est neutre au papier de tournesol. Sa densité est représentée par le nombre

0,967, ce qui donne 1gr, 250 pour le poids du litre. Son coefficient de solubilité à 0° est 0,0032. On n'est pas encore parvenu à le liquéfier.

578. **Propriétés chimiques. Action de l'oxygène.** — C'est un gaz combustible; il prend feu dès qu'on en approche un corps enflammé et il brûle avec une flamme bleue. Il se forme de l'acide carbonique dans cette combustion, car si l'on verse de l'eau de chaux dans une éprouvette pleine d'oxyde de carbone, ce liquide ne se trouble pas avant la combustion, tandis qu'il blanchit dès que l'inflammation a eu lieu. La couleur de la flamme, suivie de cette précipitation par l'eau de chaux, caractérise ce gaz.

D'après MM. Fabre et Silbermann, 1gr de charbon de bois calciné dégage 8080 unités de chaleur quand il se change en acide carbonique, et 1gr d'oxyde de carbone dégage en brûlant 2402,7 unités de chaleur dans la même transformation. La combustion facile de l'oxyde de carbone et la chaleur considérable qui l'accompagne font de ce corps un agent de réduction précieux dans les laboratoires et dans les arts : c'est lui notamment qui enlève l'oxygène à l'oxyde de fer dans l'intérieur des hauts fourneaux. Toute cette chaleur est restituée, quand l'acide carbonique est réduit à l'état d'oxyde de carbone.

Il se change partiellement en acide carbonique, au contact de l'oxygène, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques.

Le noir de platine s'échauffe au rouge dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, et il en résulte de l'acide carbonique.

579. **Propriétés délétères.** — L'oxyde de carbone agit d'une façon funeste sur l'économie animale. Son action se porte principalement sur le système nerveux. Il détermine d'abord des maux de tête, des vertiges, des nausées; puis vient un malaise général, et enfin la mort, si l'on n'est pas soustrait rapidement à son action. M. F. Leblanc, dans un important travail, a reconnu que c'est surtout à ce gaz qu'il faut attribuer l'action délétère de l'air confiné dans lequel du

charbon a brûlé. 2 à 3 pour 100 d'oxyde de carbone produisent des effets comparables à ceux que donnent 20 à 30 pour 100 d'acide carbonique; 1 pour 100 d'oxyde de carbone suffit pour tuer un oiseau.

Dans un cas d'asphyxie le mieux est d'apporter le malade à l'air et de tâcher d'activer sa respiration; nous avons vu qu'on a employé l'oxygène avec succès.

L'action de ce gaz est d'autant plus à redouter qu'aucune de ses propriétés physiques, ni sa couleur ni son odeur, n'avertissent de sa présence. On ne doit donc jamais fermer toutes les ouvertures d'une pièce où l'on brûle beaucoup de charbon, si les gaz brûlés ne s'échappent pas dans une bonne cheminée. On ne doit pas se servir de poêles sans tuyaux comme on en a fabriqué dans ces dernières années ni fermer complétement la clef d'un poêle. Le meilleur moyen à employer pour combattre les effets funestes de l'oxyde de carbone est donc l'arrivée abondante de l'air atmosphérique.

D'après M. Cl. Bernard, l'oxyde de carbone agit sur le sang et spécialement sur ses globules. Il se fixe sur eux et en déplace l'oxygène; une fois que l'oxyde de carbone s'est fixé sur les globules il n'est plus déplacé que difficilement par l'oxygène et, par suite, la respiration est arrêtée. Le sang est coloré en rouge.

580. **Action du chlore.** — L'oxyde de carbone se combine directement avec son volume de chlore sous l'influence des rayons solaires, et donne naissance à son propre volume d'un gaz, qu'on a nommé l'acide *chloroxycarbonique,* parce qu'on peut le considérer comme l'acide carbonique $C\,O^2$ dans lequel un équivalent d'oxygène a été remplacé par un équivalent de chlore. Il ne se forme pas à la lumière diffuse. On l'obtient encore en dirigeant de l'oxyde de carbone dans du perchlorure d'antimoine, $Sb\,Cl^5$, chauffé, qui se réduit à l'état de protochlorure $Sb\,Cl^3$. Ce gaz est incolore, doué d'une odeur suffocante. L'eau le transforme en acide chlorhydrique et en acide carbonique :



$$C\,O\,Cl + H\,O = H\,Cl + C\,O^2.$$

Sa densité 3,690 est sensiblement égale à la somme des densités du chlore et celle de l'oxyde de carbone. Par conséquent, l'oxychlorure de carbone est formé, avec condensation de moitié par l'union de volumes égaux de deux gaz.

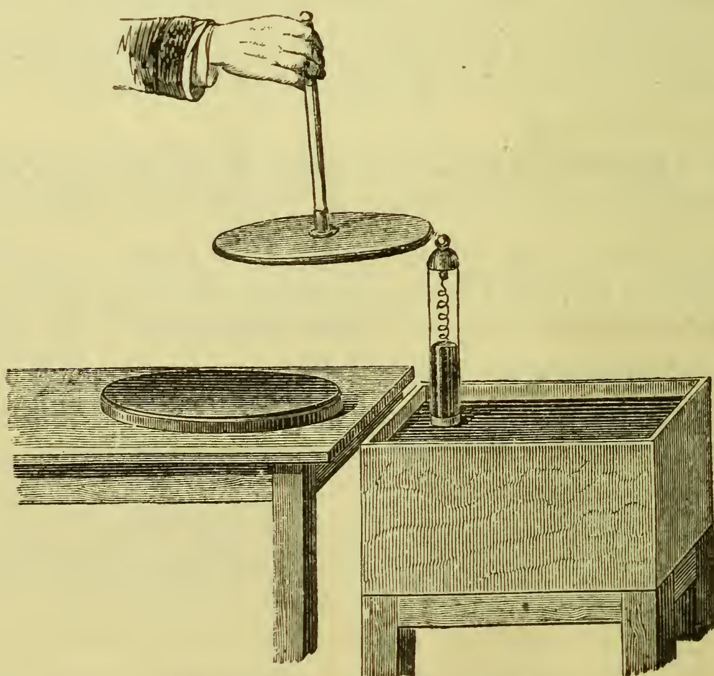
581. **Action de la potasse.** — L'oxyde de carbone chauffé à 100° avec de la potasse pendant dix heures dans des tubes scellés passe à l'état d'acide formique (*M. Berthelot*) :



$$KOHO + 2CO = KO, C^2HO^3.$$

582. **Manière de le séparer des autres gaz.** — Ce gaz est absorbé par les divers sels d'oxyde de cuivre Cu^2O dissous dans l'ammoniaque ; le protochlorure de cuivre Cu^2Cl dissous dans l'acide chlorhydrique en dissout avec rapidité des quantités considérables (*F. Leblanc*), et ce moyen est employé avec succès pour enlever l'oxyde de carbone d'un mélange de gaz.

583. **Composition.** — On la détermine en brûlant l'oxyde de carbone par un excès d'oxygène dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 240).



(Fig. 240.)

Soient,	100	volumes	d'oxyde de carbone
et	100	»	d'oxygène
Total	200	»	de mélange.

On fait passer une étincelle électrique, le volume se réduit à 150.

On traite ce résidu par la potasse, qui dissout 100 volumes d'acide carbonique, et qui laisse un deuxième résidu de 50 volumes.

1° Les 50 volumes constituant le 2e résidu sont de l'oxygène: l'acide pyrogallique et la potasse les absorbent en entier.

2° Les 100 volumes d'acide carbonique dissous contiennent 100 volumes d'oxygène et 50 volumes de carbone.

3° Comme il reste 50 volumes d'oxygène libre, il y en a eu 50 volumes absorbés par les 100 volumes d'oxyde de carbone.

Par conséquent, les 100 volumes d'oxyde de carbone contiennent 50 volumes d'oxygène, ou bien, un volume d'oxyde de carbone renferme

un demi-volume de carbone
et un demi-volume d'oxygène.

Vérification. — Si l'on ajoute

la demi-densité du carbone	0,414
à » » de l'oxygène	0,554
on obtient le nombre....	0,968

qui se confond sensiblement avec la densité 0,967 de l'oxyde de carbone.

584. **Équivalent.** — Comme l'oxyde de carbone est le premier degré d'oxydation du carbone, on admet qu'il renferme un équivalent d'oxygène 8. S'il en est ainsi, il contient un équivalent de carbone 6,

$$C = 6$$
$$O = 8$$

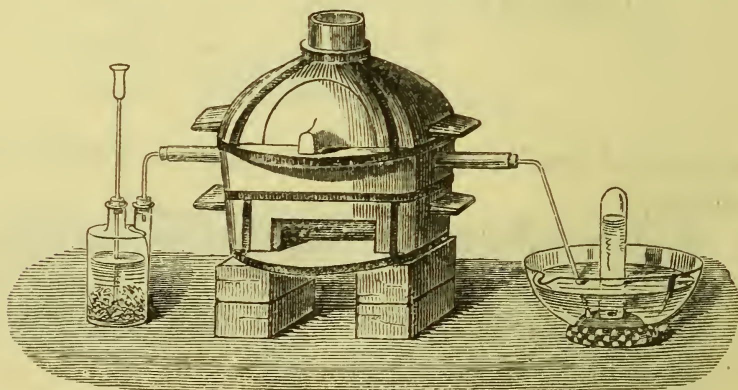
et sa formule est... $CO = 14$

Cette formule représente 2 volumes de vapeur, puisqu'un volume de ce composé contient un demi-volume d'oxygène et que O représente 1 volume.

Cette formule est la plus simple possible; c'est ce qui l'a fait admettre, car l'oxyde de carbone ne s'unissant ni aux acides ni aux bases, on n'a pas de raison pour préférer cette formule aux formules multiples, C^2O^2, C^3O^3, etc.

Néanmoins nous avons dit, et nous insisterons nombre de fois sur ce point, en chimie organique, que l'on est convenu, lorsqu'on n'a pas de moyen chimique pour déterminer la formule d'un corps, de lui donner la formule qui réprésente 4 volumes de vapeur (592). La formule serait alors C^2O^2.

585. 1° **Préparation par l'acide carbonique.** — L'oxyde de carbone se produit en grande quantité dans la combustion du charbon, toutes les fois que le combustible est en excès sur l'oxygène qui alimente le feu. Les flammèches bleues qui brûlent au-dessus d'un brasier rempli de charbon sont l'indice de sa présence, et ce gaz se transforme alors en acide carbonique : on peut donc dire que c'est du charbon à demi brûlé. On comprend dès lors que la désoxydation partielle de l'acide carbonique puisse devenir un mode de préparer l'oxyde de carbone; ce moyen réussit, en effet, en opérant de la façon suivante (*fig.* 241) :

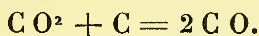


(Fig. 241.)

On prépare de l'acide carbonique dans un flacon tubulé, et l'on fait passer ce gaz dans un tube en porcelaine rempli de

braise et chauffé au rouge. On recueille le gaz produit sur la cuve à eau, et on ajoute à cette eau un peu d'une solution alcaline pour dissoudre l'acide carbonique qui échappe à l'action du charbon.

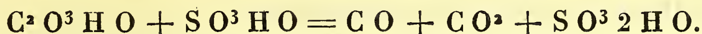
La réaction s'exprime par l'égalité :



$$CO^2 + C = 2CO.$$

Comme l'oxyde de carbone représente 2 volumes ainsi que l'acide carbonique, le volume gazeux double dans cette réaction. Pour le prouver, il suffit de modifier un peu l'appareil précédent. On met le tube de porcelaine rempli de braise en communication avec deux vessies, l'une vide, l'autre pleine d'acide carbonique, puis on chauffe le tube au rouge. Si l'on fait passer 4 ou 5 fois le gaz d'une vessie dans l'autre on constate que les deux vessies se trouvent remplies.

586. 2° **Préparation par l'acide oxalique.** — Le moyen précédent est rarement employé. On se sert d'ordinaire de l'acide oxalique, qu'on traite par un corps très-avide d'eau, comme l'acide sulfurique. L'acide oxalique, ne pouvant exister privé d'eau, se détruit, comme le montre l'égalité suivante :



$$C^2O^3HO + SO^3HO = CO + CO^2 + SO^3 2HO.$$

L'opération se fait, dans un ballon, sous l'influence de la chaleur; on lave le gaz dans une solution de potasse, pour retenir l'acide carbonique, et on recueille l'oxyde de carbone sur l'eau (*fig.* 242).

Il est rare que la potasse ait enlevé tout l'acide carbonique; le plus souvent il faut agiter le gaz avec un eau alcaline, si l'on tient à l'avoir parfaitement pur.

587. 3° **Préparation par le cyanure jaune ou ferrocyanure de potassium.** — On obtient de l'oxyde de carbone pur en chauffant du ferrocyanure de potassium,

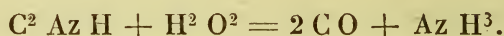


$$Fe\,Cy + 2\,K\,Cy + 3\,HO,$$

avec 8 ou 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré; il

reste comme résidu, dans le ballon, du sulfate de potasse, du sulfate de fer et du sulfate d'ammoniaque.

On s'explique cette formation d'oxyde de carbone si l'on considère qu'en ajoutant les éléments de l'eau à ceux de l'acide cyanhydrique qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure, on obtient les éléments de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque :



$$C^2 Az H + H^2 O^2 = 2 CO + Az H^3.$$

Il faut chauffer le mélange tant que la masse n'est pas devenue liquide, et il convient de s'arrêter à ce moment, sans quoi l'acide sulfurique en excès attaquerait le sulfate de protoxyde de fer et le changerait en sulfate de peroxyde de fer en dégageant de l'acide sulfureux.

Il se produit encore quand on calcine avec du charbon de l'oxyde de zinc ou un autre oxyde métallique difficilement réductible, quand on chauffe à 200° de l'acide formique et de la glycérine (*M. Berthelot*), ou même quand on calcine certains carbonates avec du charbon : ainsi, lorsqu'on chauffe au rouge 1 partie de charbon et 9 parties de carbonate de chaux, on obtient de l'oxyde de carbone qui ne renferme pas une forte proportion d'acide carbonique.

Emplois. — L'oxyde de carbone joue un rôle considérable comme agent réducteur. Il réduit l'oxyde de fer dans les hauts fournaux où l'on fabrique la fonte de fer. Il ramène les sulfates à l'état de sulfure ou de métal, les séléniates à l'état de sélénium, les azotates de potasse, de baryte, à l'état de carbonate et d'oxyde, etc. L'oxyde de carbone est un agent calorifique puissant : MM. Siemens ont imaginé des appareils très-ingénieux dans lesquels l'oxyde de carbone est utilisé comme combustible, et où la chaleur est parfaitement réglée et économisée.

AIR CONFINÉ.

588. On éprouve souvent des maux de tête et un malaise général, dans les soirées d'hiver, lorsqu'un grand nombre de

personnes sont enfermées dans une pièce chauffée et éclairée, où l'air se renouvelle mal. M. F. Leblanc a parfaitement constaté les causes de ces fâcheux effets, et nous avons tous les éléments pour les apprécier. L'homme consomme par heure l'oxygène renfermé dans 90 litres d'air, il émet en vingt-quatre heures près d'un kilogramme de vapeur d'eau, quantité suffisante pour saturer 75 mètres cubes d'air à 15°. La transpiration produit aussi des matières miasmatiques dont l'action sur l'économie est plus ou moins dangereuse; ces miasmes sont vraisemblablement l'origine des fièvres typhoïdes qui se développent si fréquemment, et dont l'action est si fatale dans les centres populeux où les habitants sont entassés dans des habitations mal aérées. 1 bec de gaz ordinaire absorbe environ 230 litres d'oxygène et exhale dans l'air 130 litres de gaz carbonique et 170 grammes de vapeur d'eau.

Enfin, dans ces temps derniers, le docteur Carret, médecin du lycée de Chambéry, a appelé l'attention sur les dangers sérieux que présenteraient les poêles en fonte, appareils de chauffage assez communs en France dans les casernes, les colléges, etc. Ce dernier fait n'avait rien d'invraisemblable parce que M. Graham a constaté que le fer rougi absorbe environ 4 fois son volume d'oxyde de carbone, et que, d'autre part, MM. H. Deville et Troost ont reconnu que si l'on entoure un poêle en fonte d'une enveloppe de façon à pouvoir recueillir l'air qui touche ses parois rouges, cet air peut contenir plus de 1 millième d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Des expériences ont été entreprises au Conservatoire des arts et métiers sur cette question si importante; elles ont été poursuivies avec les plus grands soins pendant plus d'une année et voici le résumé des résultats observés.

Les poêles en fonte chauffés au rouge sombre déterminent le développement d'une proportion notable d'oxyde de carbone. Il s'en produit moins et plus rarement avec les poêles en fer.

Cet oxyde de carbone a des origines différentes et d'ordinaire concourantes. Ce sont : la décomposition de l'acide carbonique contenu dans l'air par la fonte, la perméabilité

de la fonte par l'oxyde de carbone; l'action de l'oxygène de l'air sur le carbone de la fonte ou sur les poussières organiques de l'air.

Comme ce gaz ne se produit que dans le cas où le métal est porté au rouge, on en éviterait le développement en doublant la fonte avec des briques réfractaires et en enveloppant de poteries les tuyaux des calorifères de façon que le métal n'atteignît jamais la température rouge. L'industrie est déjà entrée dans cette voie, et il n'est pas douteux que la connaissance de ces recherches n'active cette transformation des appareils de chauffage en fonte et même en un métal quelconque.

COMBINAISONS HYDROGÉNÉES DU CARBONE.

589. Ces composés existent en nombre considérable : il y en a de solides, de liquides et de gazeux.

La nature en produit une foule : le caoutchouc, la gutta-percha; les essences végétales, telles que les essences de citron, d'orange, de rose, de térébenthine; l'hydrogène proto-carboné, etc. On en forme artificiellement : témoin, la naphtaline, la paraffine, la benzine, l'huile de schiste, l'hydrogène proto-carboné, l'hydrogène bicarboné, etc.

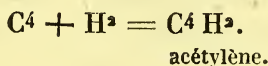
Jusqu'à ces temps derniers on ne savait les obtenir que par la destruction d'autres matières organiques; aujourd'hui, grâce à M. Berthelot [1], on peut combiner directement le carbone à l'hydrogène.

Il faut faire arriver de l'hydrogène sec dans l'arc électrique qui jaillit entre deux charbons conducteurs, sous l'influence d'une pile de 20 à 30 éléments.

L'expérience s'exécute dans un ballon en verre portant

[1] En 1859. M. Morren avait écrit ces quelques lignes, qui n'ont été suivies d'aucune autre communication : « Dans un ballon où se produisait l'étincelle « de l'appareil d'induction de Ruhmkorff... en prenant des électrodes en « charbon et en faisant circuler de l'hydrogène, j'ai obtenu un hydrogène « carboné dont je n'ai pas encore vérifié la nature spéciale. » Le charbon était-il pur?

deux tubulures latérales ; l'hydrogène arrive par une tubulure, circule dans le ballon, et s'échappe par l'autre tubulure. Une partie de ce gaz traverse l'arc électrique et se combine à du carbone pour former un gaz, nommé l'acétylène :



$$C^4 + H^2 = C^4H^2.$$
acétylène.

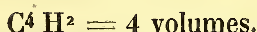
Ce gaz est entraîné à mesure par le courant gazeux, et se condense dans une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, en produisant un précipité rouge d'acétylure de cuivre. Si l'on traite ce composé par de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acétylène, C^4H^2.

Ce gaz s'obtient toutes les fois qu'on décompose par la chaleur une matière organique ; ainsi, quand on verse de l'alcool ou de l'éther dans une éprouvette contenant quelques centimètres cubes de sous-chlorure de cuivre ammoniacal, et qu'on met le feu à l'embouchure de l'éprouvette, le sous-chlorure de cuivre se remplit d'acétylure de cuivre.

Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à faire passer du gaz des marais ou, plus simplement, du gaz de l'éclairage dans un tube étroit sillonné d'étincelles électriques.

Ce gaz est incolore, désagréablement odorant, assez soluble dans l'eau, non liquéfié jusqu'à ce jour. Il brûle avec une flamme fuligineuse.

Il exige deux volumes et demi d'oxygène pour être entièrement brûlé, et comme il se forme deux volumes d'acide carbonique, sa formule la plus simple est $CH\frac{1}{2}$. On le représente par la formule



$$C^4H^2 = 4 \text{ volumes}.$$

L'acétylène traité par le permanganate de potasse le décolore et se change en acide oxalique. Il absorbe l'hydrogène en présence du noir de platine et forme de l'éthylène, puis de l'hydrure d'éthyle. Il s'unit, tant son énergie chimique est grande, à l'azote sous l'influence des étincelles électriques pour donner l'acide cyanhydrique. Il attaque le chlore et le brome et fournit les composés $C^4H^2Cl^2$, $C^4H^2Br^2$.

L'acétylène est le prototype d'une classe d'hydrocarbures dont la formule générale est $C^{2n} H^{2n-2}$, et dont les autres termes sont :

l'allylène........	$C^6 H^4$
le crotonylène...	$C^8 H^6$
le valérylène.....	$C^{10} H^8$.

FORMÈNE.

Synonymes : Hydrogène protocarboné. Protocarbure d'hydrogène. Gaz des marais. Grisou. Hydrure de méthyle.

$C^2 =$	75....	12....	2^v
$H^4 =$	25....	4....	8^v
$C^2 H^4 =$	100....	16....	4^v

Gaz incolore, non liquéfiable; il brûle avec une flamme blanc bleuâtre.

Volta fit, en 1788, les premières observations sur ce gaz.

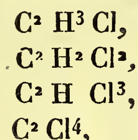
590. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore, sans saveur ni odeur, et sans action sur les réactifs colorés. Sa densité est 0,559, ce qui donne 0,722 pour le poids du litre. Il est très-peu soluble dans l'eau.

Il n'entretient pas la vie, puisqu'il ne contient pas d'oxygène, mais il n'est pas vénéneux : les mineurs respirent souvent de l'air chargé de $\frac{1}{11}$ environ de ce gaz sans en être incommodés; une proportion plus considérable détermine sur le front et sur les tempes une pression que le contact de l'air dissipe rapidement.

Propriétés chimiques. — Il est extrêmement stable, car il exige pour se détruire la température du rouge blanc ou l'action d'une longue série d'étincelles électriques.

Action du chlore. — Le chlore agit au rouge sur le gaz des marais. Si l'on approche un corps enflammé d'un mélange de ces deux gaz, la matière prend feu, le chlore se change en acide chlorhydrique, et le charbon se dépose sous forme de noir de fumée.

Le chlore ne l'attaque pas à la température ordinaire dans l'obscurité et même à la lumière diffuse. Sous l'influence solaire directe, l'action est tellement brusque qu'il se produit une détonation violente; si l'on modère la réaction, soit en ajoutant à ces deux gaz de l'acide carbonique, soit en les tenant dans deux flacons, réunis seulement par un tube étroit, il se passe, comme l'a montré M. Dumas, des phénomènes de substitution d'une régularité parfaite. On obtient les composés,



$$C^2 H^3 Cl,$$
$$C^2 H^2 Cl^2,$$
$$C^2 H\ Cl^3,$$
$$C^2 Cl^4,$$

qui dérivent de l'hydrogène protocarboné par la substitution successive de 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore à 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène. L'un de ces composés, $C^2 H Cl^3$, présente un grand intérêt : c'est le *chloroforme,* qu'on se procure d'ailleurs par un autre procédé plus économique, en faisant agir l'alcool sur un mélange de chaux et de chlorure de chaux.

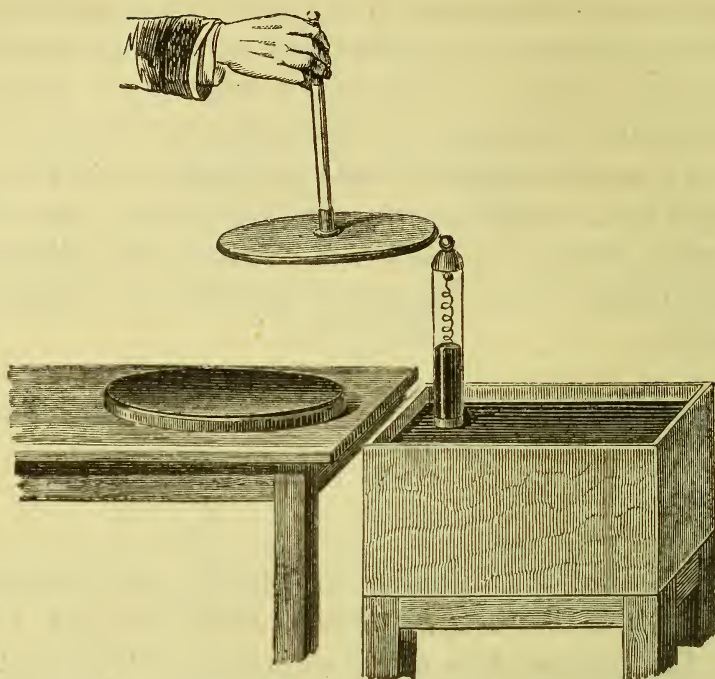
Le chlore humide, sous l'influence de la lumière, change à la longue le gaz des marais en acide chlorhydrique et en un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Action de l'oxygène. — Ce gaz brûle avec une flamme blanc jaunâtre, bordée de bleu. Mélangé à de l'air ou mieux à de l'oxygène, il détone violemment lorsqu'on approche un corps enflammé ou qu'on y fait passer une étincelle électrique.

Avec l'oxygène, le mélange s'enflamme à une température peu élevée. Avec l'air la combustion ne se produit pas encore au rouge sombre.

591. **Composition.** — On tire parti de cette propriété pour faire l'analyse de ce gaz. On place dans un eudiomètre à mercure (*fig.* 243) :

$$
\begin{array}{rl}
100^v & \text{de gaz des marais} \\
\text{et } 250^v & \text{d'oxygène} \\
\hline
350^v &
\end{array}
$$



(Fig. 243.)

On fait passer une étincelle électrique, qui change le carbone en acide carbonique et l'hydrogène en eau. Le volume se réduit à 150.

On agite avec de la potasse, qui absorbe 100^v d'acide carbonique.

1° Les 50 volumes qui restent sont de l'oxygène, car ils sont absorbés en totalité par une solution d'acide pyrogallique et de potasse.

2° Les 150 volumes d'acide carbonique contiennent 100 volumes d'oxygène et 50 volumes de carbone.

3° Si on joint à ces 100 volumes d'oxygène les 50 volumes qui restaient, on trouve 150 au lieu de 250 qu'on a introduit.

Donc 100^v d'oxygène ont servi à former de l'eau, et par suite 100^v de gaz des marais contiennent

200^v d'hydrogène
et 50^v de carbone,

ou bien 1^v de ce gaz contient 2^v d'hydrogène et $\frac{1}{2}^v$ de carbone[1].

Vérification. La considération des densités fournit une vérification de ces résultats, car si l'on ajoute

au double de la densité de l'hydrogène....	0,139
la moitié de la densité du carbone........	0,415
on obtient le nombre.......	0,554

qui n'est pas très-éloigné de la densité du gaz des marais.

592. **Équivalent. Détermination de la formule des corps volatils.** — La formule du formène est donc $C\frac{1}{2}H = 1$ vol. ou l'un de ses multiples. On donne à ce corps la formule $C^2 H^4$ parce qu'on a l'habitude de représenter les corps, dont on ne peut pas déterminer l'équivalent, par la formule qui représente 4^v de vapeur.

Voici la raison de ce choix : dans un grand nombre de cas, on peut déterminer par des moyens chimiques la formule des corps organiques; ainsi, lorsqu'ils sont acides ou basiques, on y arrive par leur capacité de saturation. On verra dans l'étude des corps organiques que cette détermination chimique est encore possible pour certains corps neutres comme l'éther. Or, on observe que la formule à laquelle on est conduit pour ces corps représente, dans la presque universalité des cas, 4 volumes de vapeur; et alors quand on n'a pas de moyen chimique pour déterminer l'équivalent d'un corps, on lui attribue la formule qui correspond à 4 volumes de vapeur. On devrait alors doubler la formule de l'eau pour avoir :



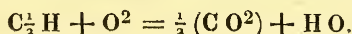
$$H^2 O^2 = 4 \text{ vol.}$$

Ce serait extrêmement rationnel, car on verra pareillement

[1] Les élèves sont souvent embarrassés quand on leur demande cette analyse et surtout quand on leur dit de ne pas agir sur 100 volumes.

Il suffit qu'ils se rappellent ceci :

1° un volume de ce gaz a pour formule $C\frac{1}{2}H$, 2° pour brûler $C\frac{1}{2}$ il faut 1 vol. d'O, 3° pour brûler H il faut 1 vol. d'O; en effet on a :



$$C\tfrac{1}{2} H + O^2 = \tfrac{1}{2}(C O^2) + H O.$$

que c'est toujours (H^2O^2) et non (HO) qui intervient, qui s'élimine dans les réactions. Ainsi, le formène a pour formule C^2H^4 et pour équivalent 16, parce que c'est la quantité qui correspond à 4 volumes ; ce qui signifie qu'il faut 16 grammes de ce carbure pour occuper à 0° le même volume que 2 grammes d'hydrogène, soit 22 litres. Il en est de même pour tous les corps volatils : on les réduit en vapeur à une température suffisante, et on les compare avec l'hydrogène à la même température. L'équivalent a donc toujours la même signification.

593. **État naturel.** — Lorsqu'on agite la vase des eaux stagnantes il se dégage des bulles qui renferment de l'azote, de l'acide carbonique, de l'acide sulfhydrique et une proportion notable du gaz qui nous occupe. C'est en raison de cette circonstance que l'on nomme quelquefois ce carbure le gaz des marais ; c'est Volta qui fit, en 1778, cette remarque.

Le gaz qui prend feu dans les houillères, et qui y cause des explosions terribles, est encore l'hydrogène protocarboné ; les ouvriers le désignent sous le nom de *grisou*.

Ce gaz s'échappe du sol d'une façon continue dans un grand nombre de localités, et comme il est combustible, il ne s'éteint plus une fois qu'il a été enflammé.

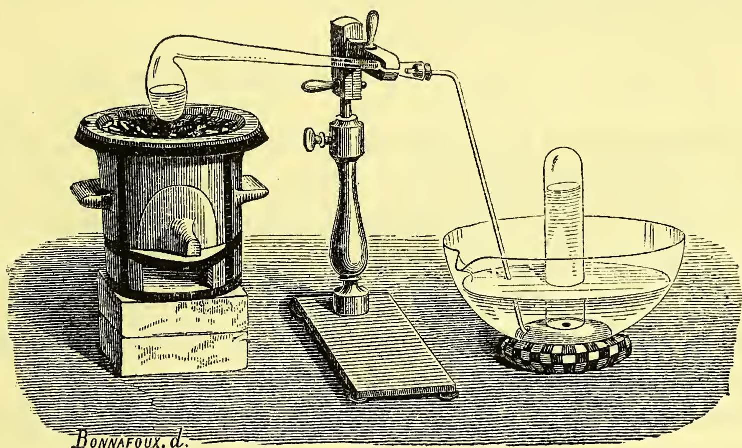
Telle est l'origine des feux perpétuels qui brûlent sur les côtes de l'Asie Mineure ; il existe des dégagements analogues près de la mer Caspienne, en Perse, en Chine, dans l'Inde ; ils sont l'effroi et l'objet de l'adoration des habitants.

Quelquefois ces dégagements sont accompagnés de projections boueuses, comme en Italie près de Parme, en Sicile près d'Agrigente. Dans ces pays on tire parti de ces gaz pour l'éclairage et le chauffage ; près d'Agrigente, notamment, on les utilise pour la cuisson de la brique et la fabrication de la chaux.

Ce gaz se rencontre encore quelquefois dans les cristaux de sel de gemme ; il y est comprimé et il s'en échappe en produisant une décrépitation lorsqu'on dissout ce sel dans l'eau.

594. **Préparation.** — M. Persoz a montré que ce gaz se produisait quand on faisait agir les alcalis sur les acétates alcalins. Le meilleur mode d'opérer est dû à M. Dumas ; il con-

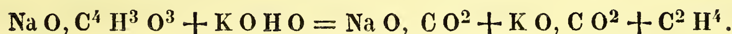
siste à chauffer dans une cornue munie d'un tube à gaz une partie d'acétate de soude cristallisé, une partie de potasse caustique et une partie et demie de chaux vive en poudre. La chaux n'a qu'une action physique; elle empêche la potasse de couler et par suite d'attaquer le verre (*fig.* 244).



(Fig. 244.)

On recueille le gaz sur la cuve à eau.

La réaction est la suivante :



$$NaO, C^4H^3O^3 + KOHO = NaO, CO^2 + KO, CO^2 + C^2H^4.$$

La réaction est due à la stabilité des carbonates alcalins, qui ne sont ni volatils ni destructibles par la chaleur, et à la décomposition facile des acétates correspondants.

Quand on n'a besoin que de petites quantités de gaz, on substitue au mélange précédent 10^{gr}. d'acétate de soude cristallisé et 30^{gr}. de baryte caustique.

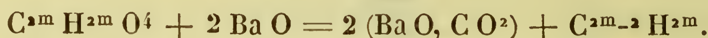
595. Cette réaction n'est pas particulière à l'acide acétique; elle a lieu pour un grand nombre d'acides organiques, et elle s'applique notamment à une série d'acides organiques dont l'acide acétique fait partie, acides qu'on nomme pour cette raison des acides *homologues*.

Les premiers termes de la série sont :

l'acide formique	$C^2H^2O^4$
l'acide acétique	$C^4H^4O^4$

l'acide propionique...... $C^6 H^6 O^4$
l'acide butyrique........ $C^8 H^8 O^4$

Ces acides peuvent donc être représentés par la formule générale $C^{2m} H^{2m} O^4$. Ils se détruisent tous, en présence d'un excès de base, de la même façon que l'acétate de soude, et la réaction est la suivante :



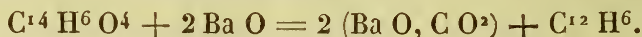
$$C^{2m} H^{2m} O^4 + 2 \, BaO = 2 \, (BaO, CO^2) + C^{2m-2} H^{2m}.$$

Ces hydrocarbures accompagnent le formène dans la nature et ont vraisemblablement les mêmes origines que lui. Au fur et à mesure que leur équivalent croît leur volatilité diminue : aussi sont-ils tous liquéfiables ou solidifiables. Ils ont reçu des emplois considérables aujourd'hui, car ils constituent les produits connus sous les noms d'*essence minérale*, de *pétrole* et *d'ozokérite* (*cire minérale*).

Parmi les autres acides organiques, il en est qui appartiennent à un série parallèle à la précédente et dont le principal est l'acide benzoïque, $C^{14} H^6 O^4$; ces acides ont pour formule générale $C^{2m} H^{2m-8} O^4$.

Chauffés avec la baryte, ils éprouvent une décomposition analogue et se changent en carbures d'hydrogène, de la forme $C^{2m} H^{2m-6}$.

C'est ainsi que l'acide benzoïque fournit la benzine :



$$C^{14} H^6 O^4 + 2 \, BaO = 2 \, (BaO, CO^2) + C^{12} H^6.$$

Le protocarbure d'hydrogène doit donc être considéré comme le terme le plus simple, le type d'une foule de carbures d'hydrogène engendrés par l'action des alcalis sur des acides organiques homologues.

596. **Feu grisou. Lampe de Davy.** — Ce gaz se produit spontanément dans les houillères, et tend, en vertu de sa légèreté, à s'accumuler dans les parties supérieures des galeries, où il donne naissance à des mélanges explosifs qui produisent des détonations extrêmement violentes.

Les explosions dans les houillères occasionnent trop souvent encore la mort de malheureux ouvriers; cependant ces

désastres sont beaucoup moins fréquents qu'au commencement de ce siècle, grâce à l'emploi d'une lampe de sûreté qui porte le nom de Davy, son inventeur.

Quand on met le feu à un mélange d'un volume de gaz des marais et de deux volumes d'oxygène enfermé dans un flacon en verre de 300 à 400^{cc}, l'explosion est tellement violente que ce vase est souvent brisé, et il faut avoir soin de l'entourer de plusieurs doubles de linge.

On comprend dès lors combien doit être forte la détonation d'un mélange de ce gaz et d'air dans l'intérieur d'une mine. Les malheureux ouvriers sont brûlés par la température à laquelle le mélange gazeux est porté, et l'explosion est tellement violente qu'ils sont projetés contre les parois des galeries ou écrasés par les éboulements de rochers qui sont détachés et lancés de toutes parts. Si, chose peu probable, ils échappaient à ces trois causes de destruction, ils ne tarderaient pas à périr asphyxiés, faute d'oxygène.

La seule précaution qu'on prît autrefois était de mettre de temps en temps le feu au gaz. Chaque matin, un ouvrier, recouvert d'habits mouillés, entrait dans les galeries, précédé d'une longue perche terminée par une torche enflammée qu'il jetait dans l'intérieur.

Les explosions devinrent si fréquentes en Angleterre, de 1812 à 1814, que l'on vint consulter Davy et le prier d'apporter un remède à cet état de choses désastreux.

Il fit un grand nombre d'expériences, dont voici quelques-unes : Si l'on place un mélange explosif dans une vessie terminée par un tube en verre et qu'on approche le feu de l'ouverture, le mélange éclate aussitôt, parce que la flamme rétrograde, de couche en couche, de l'extérieur à l'intérieur.

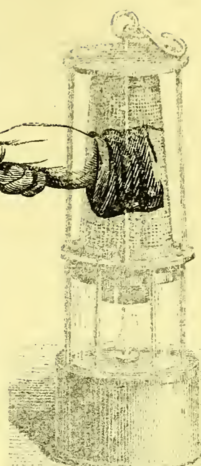
Si l'on remplace le tube en verre par un tube en métal, le feu se communique plus lentement à l'intérieur de la vessie, et même, si le tube est long et percé d'une ouverture étroite, l'explosion n'a pas lieu, parce que le métal refroidit assez la flamme pour l'éteindre.

Davy eut alors l'idée de susbstituer aux tubes métalliques des toiles métalliques, et il remarqua les mêmes phénomènes.

Si l'on écrase une flamme avec une toile métallique, la flamme ne traverse pas la toile (*fig.* 245), si l'on a soin d'éviter que le gaz refroidi ne rencontre de l'autre côté un corps chauffé au rouge (*fig.* 246). Tel est le principe sur lequel il fonda la lampe des mineurs.

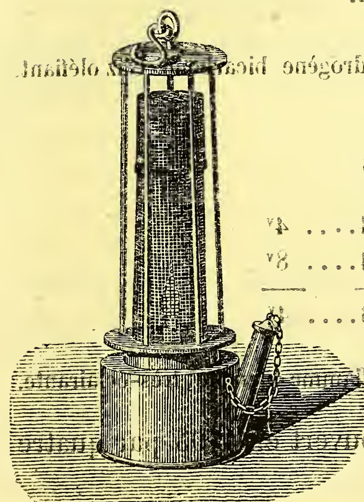
C'est, en résumé, une lampe à huile ordinaire entourée de tous côtés par un manchon en toile métallique (*fig.* 247).

L'expérience suivante montre la manière dont elle fonctionne. On place la lampe allumée sur une table et on la recouvre d'une grande cloche contenant un mélange inflammable qu'on peut faire très-simplement en mêlant un volume de gaz de l'éclairage avec quatre ou cinq volumes d'air. Le gaz pénètre dans la lampe à travers la toile métallique et détone, mais le bruit de la détonation est très-faible, parce que le volume de gaz renfermé dans la lampe est peu considérable. Le feu ne se propage pas à l'air extérieur, parce que la toile métallique refroidit au-dessous du rouge la flamme qui s'est déclarée dans l'intérieur ; puis la lampe s'éteint, faute d'oxygène, car l'oxygène de l'air a été brûlé et changé en acide carbonique.

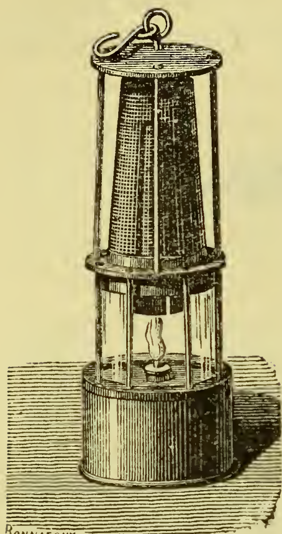


(Fig. 246.)

La découverte de cette lampe, d'une extrême simplicité, fut un événement important; les explosions cessèrent en partie, et elles seraient presque toutes évitées si les ouvriers n'avaient pas l'imprudence d'ouvrir leur lampe, soit pour la nettoyer, soit pour avoir plus de lumière, soit pour allumer leur pipe. On a pris alors le parti de fermer ces lampes à clef avant la descente dans la mine, mais, en penchant la lampe, les ouvriers parviennent encore à porter au rouge un point de la toile métallique et à déterminer l'explosion. Cette lampe est employée aujourd'hui dans toutes les mines où arrive le grisou. M. Combes l'a rendue plus éclairante en remplaçant la partie de la toile métal-



(Fig. 247.)

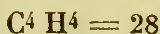

(Fig. 248.)

lique qui est à la hauteur de la flamme par un tube en verre très-fort (*fig.* 248). On adapte également à ces lampes un réflecteur métallique.

Lorsque l'explosion a lieu, la lampe s'éteint et l'ouvrier se trouve dans l'obscurité. On avait espéré remédier à cet inconvénient en utilisant une expérience connue sous le nom d'expérience de la *lampe sans flamme :* quand on éteint une lampe à esprit-de-vin dans la flamme de laquelle est un fil de platine, ce métal entretient une combustion lente de l'alcool et reste incandescent. Malheureusement, le phénomène ne réussit que d'une façon très-imparfaite avec une lampe à huile, parce qu'il se dépose sur le fil du noir de fumée qui arrête bientôt l'action.

ÉTHYLÈNE.

Synonymes : Bicarbure d'hydrogène. Hydrogène bicarboné. Gaz oléfiant. Élaïle.



$$C^4 H^4 = 28$$

C^4 =	85,72....	24....	4^v
H^4 =	14,28....	4....	8^v
$C^4 H^4$ =	100,00....	28....	4^v

Gaz neutre, liquéfiable. Il brûle avec une flamme blanche, très-éclairante.

Historique. — Ce gaz a été découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais.

597. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore, sans saveur, doué d'une odeur faiblement empyreumatique; sa densité est 0,970, ce qui donne 1^{gr},254 pour le poids du litre Il est peu soluble dans l'eau, il se dissout mieux dans l'alcool,

dans l'éther et dans l'acide sulfurique. On parvient à le liquéfier par les actions combinées d'une forte pression et du froid considérable que l'on obtient avec un mélange d'acide carbonique et d'éther. Il est irrespirable, non vénéneux.

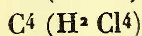
Propriétés chimiques. — Il se détruit lorsqu'on le dirige à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, ou lorsqu'on le soumet à l'influence des étincelles électriques, et il est réduit en ses éléments, ou partiellement en carbone et en gaz des marais, qui est beaucoup plus stable que lui.

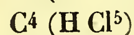
598. **Action du chlore.** — Le chlore attaque avec énergie l'éthylène. 1° Si l'on met le feu à un mélange de deux volumes de chlore et d'un volume de ce gaz, il se produit une flamme verdâtre, très-fuligineuse, qui dépose une quantité considérable de noir de fumée.

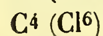
2° Si l'on expose à la lumière diffuse des volumes égaux de ces deux gaz, ils disparaissent rapidement en donnant une huile qui tombe peu à peu au fond du vase. Ce liquide, dont la formule est $C^4 H^4 Cl^2$, est connu sous le nom de *liqueur des Hollandais;* c'est à sa production qu'il faut attribuer le nom de *gaz oléfiant* par lequel on désigne ce gaz.

L'huile des Hollandais $C^4 (H^4 Cl^2)$ soumise à l'action graduée du chlore donne, par substitution, naissance aux composés suivants :


$C^4 (H^3 Cl^3)$

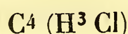

$C^4 (H^2 Cl^4)$

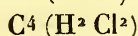

$C^4 (H Cl^5)$

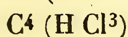

$C^4 (Cl^6)$

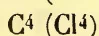
La liqueur des Hollandais se dédouble par l'action d'une solution alcoolique de potasse en chlorure de potassium et en un composé dont la formule est $C^4 H^3 Cl$.

Les dérivés chlorés dont nous venons d'indiquer l'origine sont attaqués de la même façon par la potasse alcoolique, de sorte qu'on a une deuxième série dont les termes sont :


$C^4 (H^3 Cl)$


$C^4 (H^2 Cl^2)$


$C^4 (H Cl^3)$


$C^4 (Cl^4)$

599. **Action du brome, séparation du gaz oléfiant et du gaz des marais.** — M. Cahours a montré que le brome donne avec l'éthylène des bromures analogues, par leurs formules et leurs propriétés, avec les chlorures précédents. Le composé bromé $C^4 H^4 Br^2$ est devenu entre les mains de M. Wurtz la source de la découverte d'une nouvelle classe de corps, les *glycols*. Ces alcools sont aux alcools ordinaires ce que les acides bibasiques sont aux acides monobasiques, et nous verrons en chimie organique que le bibromure d'éthylène est l'éther dibromhydrique du glycol ordinaire, dont la formule est $C^4 H^6 O^4$.

Séparation du formène et de l'éthylène. — Comme le brome absorbe le gaz oléfiant à froid et n'agit pas sur le gaz des marais, on peut se servir de cet agent pour séparer ces deux gaz. Il suffit de faire passer dans le mélange gazeux une petite ampoule en verre mince contenant du brome. On ferme le flacon où est le gaz et on secoue vivement : l'ampoule se brise et le brôme répandu dans le mélange dissout immédiatement l'éthylène.

599 *bis*. **Action de l'acide sulfurique.** — On savait depuis longtemps que l'éthylène se combine directement avec l'acide sulfurique anhydre. M. Berthelot a fait voir, depuis, que ce gaz se dissout quand on l'agite avec de l'acide sulfurique monohydraté : il se forme un éther sulfurique de l'alcool (*acide sulfovinique*). Cette réaction est très-intéressante, car elle montre l'influence considérable de la température sur les phénomènes chimiques. En effet, l'acide sulfurique détermine, à la température ordinaire, la formation de l'alcool par la combinaison de l'hydrogène bicarboné avec l'eau, tandis qu'à 170° l'alcool est décomposé en eau et en hydrogène bicarboné (603).

Cette formation de l'alcool est importante à un autre titre. Depuis longtemps, M. Dumas avait proposé d'envisager l'alcool comme du bihydrate d'éthylène. Il manquait à cette hypothèse une vérification expérimentale que M. Berthelot a donnée de la manière la plus heureuse.

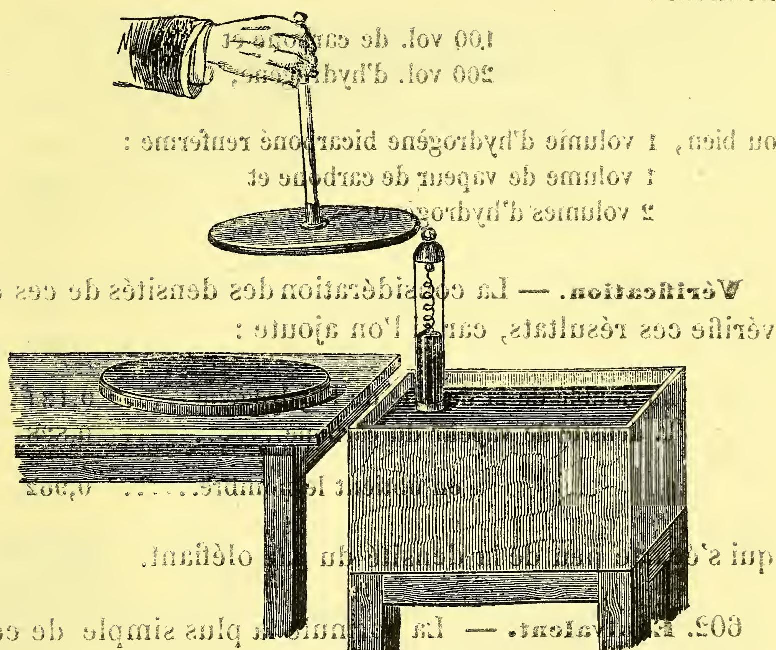
600. **Action de l'oxygène.** — Le gaz oléfiant est combus-

tible et brûle avec une flamme blanche, très-lumineuse.

Mêlé à l'oxygène, il détone quand on le porte au rouge, et la détonation est si violente que lorsqu'on met le feu à un mélange d'un volume de gaz oléfiant et de trois volumes d'oxygène, occupant 200 ou 300^{cc}, renfermé dans un flacon de verre à goulot étroit, ce vase est immédiatement brisé.

601. **Composition.** — Une étincelle électrique produit également cette combinaison, et c'est le moyen qu'on emploie pour faire l'analyse de l'éthylène.

On fait passer dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 249),



(Fig. 249.)

100	volumes	d'éthylène et
500	»	d'oxygène
600		

puis on dirige une étincelle dans le mélange ; on obtient un résidu de 400 volumes.

On agite ce gaz avec une solution de potasse, qui absorbe 200 volumes d'acide carbonique et laisse 200 volumes indis-

sous. Ce nouveau résidu est de l'oxygène pur, car il s'absorbe en entier par un mélange d'acide pyrogallique et de potasse.

1° Les 200 volumes d'acide carbonique contiennent 200 volumes d'oxygène et 100 volumes de carbone.

2° Puisqu'il y avait 500 volumes d'oxygène dans l'eudiomètre, que 200 volumes sont restés libres, que 200 volumes ont formé de l'acide carbonique, il en a disparu 100 volumes à l'état d'eau.

Par conséquent, 100 volumes d'hydrogène bicarboné contiennent :

100 vol. de carbone et
200 vol. d'hydrogène,

ou bien, 1 volume d'hydrogène bicarboné renferme :
1 volume de vapeur de carbone et
2 volumes d'hydrogène[1].

Vérification. — La considération des densités de ces corps vérifie ces résultats, car si l'on ajoute :

au double de la densité de l'hydrogène.....	0,134
la densité de vapeur du carbone............	0,828
on obtient le nombre......	0,962

qui s'écarte peu de la densité du gaz oléfiant.

602. **Équivalent.** — La formule la plus simple de ce gaz

[1] On emploie à dessein dans cette combustion un très-grand excès d'oxygène, afin d'affaiblir la détonation; sans cette précaution, l'eudiomètre pourrait être brisé par la violence du choc. Du reste, afin d'éviter ce danger, on emploie des eudiomètres qui, au lieu d'être bouchés par le bas, portent une fermeture à soupape, qui se ferme au moment de la détonation et qui permet au mercure de rentrer dans le tube, dès que le vide s'y forme. Dans le cas où la pression deviendrait trop forte, ce bouchon serait projeté.

Équation eudiométrique (591) :



$$CH + O^3 = CO^2 + HO.$$

est CH = 1 volume. On lui donne la formule $C^4 H^4$ parce que cette formule représente 4 volumes de vapeur (592).

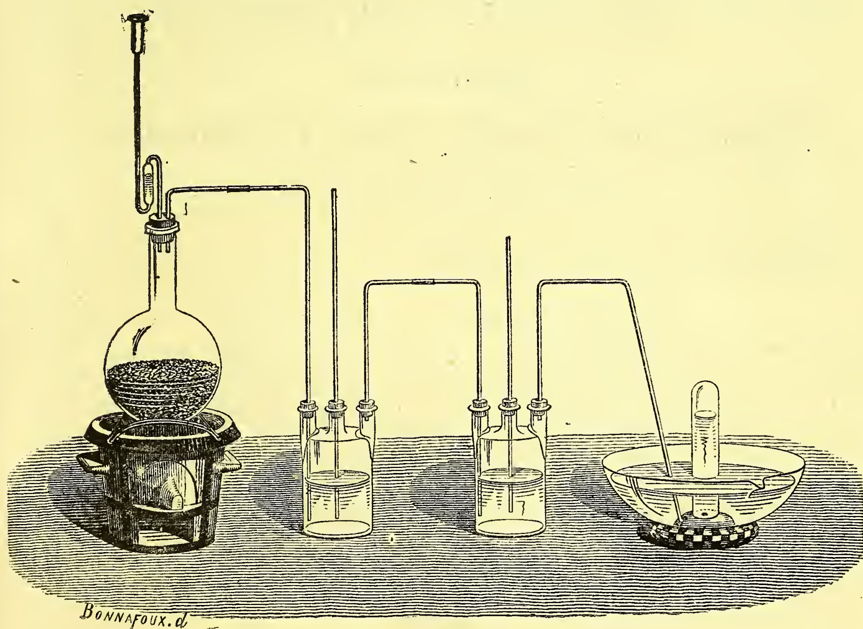
603. **Préparation.** — Ce gaz se trouve dans les produits de la distillation sèche des résines, du caoutchouc, des corps gras, de la houille, etc.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on a recours à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide borique sur l'alcool. On emploie de préférence le premier de ces acides ; la réaction a lieu vers 170°, elle s'exprime par l'égalité :



$$C^4 H^6 O^2 + S O^3 H O = C^4 H^4 + S O^3 3 H O.$$

On remplit un ballon jusqu'au tiers environ avec du sable sec, on verse sur le sable une partie de l'alcool, puis on y fait tomber peu à peu six parties d'acide sulfurique concentré (*fig.* 250).



(Fig. 250.)

La décomposition n'est pas aussi simple que l'indique l'égalité précédente.

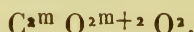
La matière noircit par suite d'un dépôt de charbon. Ce charbon fournit, par sa réaction sur l'acide sulfurique, un

dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Il se forme également une petite quantité d'éther $C^8 H^{10} O^2$.

On absorbe l'acide sulfureux et l'acide carbonique en faisant passer les gaz dans un premier flacon laveur contenant une solution étendue de potasse, et on dissout l'éther en forçant le gaz à traverser un deuxième flacon renfermant de l'acide sulfurique monohydraté.

On arrête la réaction dès qu'on aperçoit des vapeurs blanches abondantes. Si l'on n'ajoutait pas de sable la masse se boursouflerait considérablement vers la fin de l'opération.

604. L'alcool ordinaire n'est pas la seule substance qui perde deux équivalents d'eau en présence des agents déshydratants comme l'acide sulfurique. Ce dédoublement s'opère avec une série de corps qu'on nomme les alcools *homologues* de l'alcool ordinaire, parce que leurs réactions sont analogues aux siennes et que la formule générale est la même :



$$C^{2m} O^{2m+2} O^2.$$

On aura les divers alcools en faisant successivement

$$2m = 2 = 4 = 6 = 8, \text{ etc.}$$

Les premiers de la série sont :

l'alcool méthylique.......	$C^2 H^4 O^2$
l'alcool vinique	$C^4 H^6 O^2$
l'alcool propionique	$C^6 H^8 O^2$
l'alcool butylique.........	$C^8 H^{10} O^2$
l'alcool amylique.........	$C^{10} H^{12} O^2$

Tous ces corps sont susceptibles de perdre 2 équivalents d'eau comme l'alcool ordinaire et de fournir un carbure d'hydrogène, de la forme $C^{2m} H^{2m}$. On a



$$C^{2m} H^{2m+2} O^2 = C^{2m} H^{2m} + H^2 O^2.$$

En conséquence, l'éthylène est le type d'une classe de carbures d'hydrogène qui se produisent comme lui et jouissent des mêmes propriétés générales que lui. Il est aussi le premier terme de sa série, car on n'est pas parvenu jusqu'à

ce jour à isoler le carbure $C^2 H^2$ qui proviendrait du premier des alcools, $C^2 H^4 O^2$.

ÉCLAIRAGE AU GAZ.

605. **Historique.** — L'honneur de la découverte de l'éclairage au gaz appartient à l'ingénieur français Philippe Lebon dont les premières expériences furent faites en 1785 sur du bois soumis à la distillation sèche.

Il prouva plus tard que la houille était préférable au bois, et en l'an VII il présenta à l'Institut un mémoire ayant pour titre : *Thermolampes,* ou poêles qui chauffent, éclairent avec économie, et offrent une force motrice applicable à toutes sortes de machines. Malgré quelques essais qui réussirent bien, sa découverte n'eut aucun succès parce que le gaz, n'étant pas épuré, répandait une odeur infecte.

Il fallait, pour qu'on y portât intérêt, que l'invention française nous revînt de l'étranger. En 1798, Murdoch appliqua l'idée de Lebon et éclaira les ateliers du célèbre ingénieur Watt. En 1810, une usine pour l'éclairage public fut construite à Londres par un Allemand nommé Winsor, qui vint ensuite à Paris, où il établit des appareils au gaz pour l'éclairage du passage des Panoramas.

La houille n'est pas le seul corps qui ait été employé pour la fabrication du gaz. On a fait usage des huiles grasses, des résines, des résidus de matières animales, d'un mélange de goudron et de vapeur d'eau qu'on dirigeait sur du coke chauffé au rouge, d'hydrogène fabriqué par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon ou sur le fer, et rendu éclairant par des essences ou par des toiles en platine. Ces procédés sont susceptibles de réussir dans certaines circonstances spéciales, mais ils ne peuvent lutter avec la distillation de la houille, parce que ce combustible est d'un prix peu élevé, et qu'il fournit, outre le gaz, du coke, des sels ammoniacaux, etc.

606. **Production.** La houille dont il convient de faire usage est une houille demi-grasse, qui fournit moins de goudron

qu'une houille grasse. On obtient environ pour 100 kilogrammes de houille,

25 mètres cubes de gaz,
4 k. $\frac{1}{2}$ de goudron,
1 hectolitre 66 de coke.

On se sert aujourd'hui presque exclusivement de cornues en terre de forme elliptique ou circulaire, faites par moulage avec de l'argile très-réfractaire. Le remplacement des cornues en fonte par les cornues en terre a été un grand perfectionnement, malgré les pertes qu'entraîne leur rupture assez fréquente et surtout leur porosité. Cette dernière perte était extrêmement considérable dans l'origine et atteignit jusqu'à 15 pour 100 du rendement, parce que la pression occasionnée par les appareils laveurs était très-forte; elle est faible aujourd'hui, parce qu'on aspire le gaz dans les cornues au moyen d'une machine à vapeur.

La partie supérieure des cornues se revêt d'un dépôt de charbon métallique, nommé *charbon des cornues*, qui est dû précisément à la décomposition des hydrogènes carbonés par la chaleur.

Le coke ainsi préparé convient pour les usages domestiques, mais il est trop léger pour la métallurgie et pour le chauffage des locomotives. On prépare du coke ayant une densité beaucoup plus grande en remplaçant les cornues par des fours où l'on entasse de grandes quantités de houille. Cette houille, ramollie par la chaleur, se comprime fortement, et la densité s'accroît encore parce qu'on retire du four le coke incandescent et qu'on le refroidit avec de l'eau froide, ce qui lui fait prendre un retrait considérable.

Les produits obtenus dans la décomposition de la houille sont :

1° Le coke;

2° Du goudron, qui contient une foule de produits et duquel on retire par la distillation la benzine, le toluène, l'acide phénique, la naphtaline, l'anthracène, etc., produits avec les-

quels on fabrique des matières colorantes d'une extrême importance aujourd'hui;

3° De l'eau ammoniacale renfermant cette base à l'état de carbonate, de chlorhydrate, de sulfhydrate, de cyanhydrate, de sulfite et d'hyposulfite;

4° Des gaz composés de formène, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'éthylène, d'azote, d'acide carbonique, d'acide sulfhydrique, de vapeurs de sulfure de carbone et de divers carbures d'hydrogène, parmi lesquels est surtout la benzine.

607. **Épuration physique.** — Le gaz produit dans la cornue A et dans d'autres (on en voit une autre coupée dans la figure) est aspiré dans le *barillet* B, vase placé en haut et en avant des cornues, rempli d'eau à moitié et muni d'un trop plein par lequel se déversent sans cesse le goudron et l'eau qui s'y condensent (*fig.* 251).

Le gaz traverse une série de tubes verticaux en fonte C, ayant la forme d'U renversés, plongeant dans le fond d'une caisse; il se débarrasse dans cet appareil, nommé le *jeu d'orgue*, de la majeure partie du goudron, de la vapeur d'eau et des sels ammoniacaux, puis il circule à travers une colonne remplie de coke et de grès concassé. Nous ne pouvons figurer ici la machine à vapeur qui aspire le gaz dans la cornue pour éviter la pression.

608. **Épuration chimique.** — Dans l'origine, on se contentait de faire passer le gaz sur de la chaux, qui retenait l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique, mais il restait toujours une certaine quantité d'ammoniaque. M. Mallet proposa, en 1840, de remplacer la chaux par le chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlorure de chaux, pour absorber à la fois les acides et l'ammoniaque.

On a en effet :

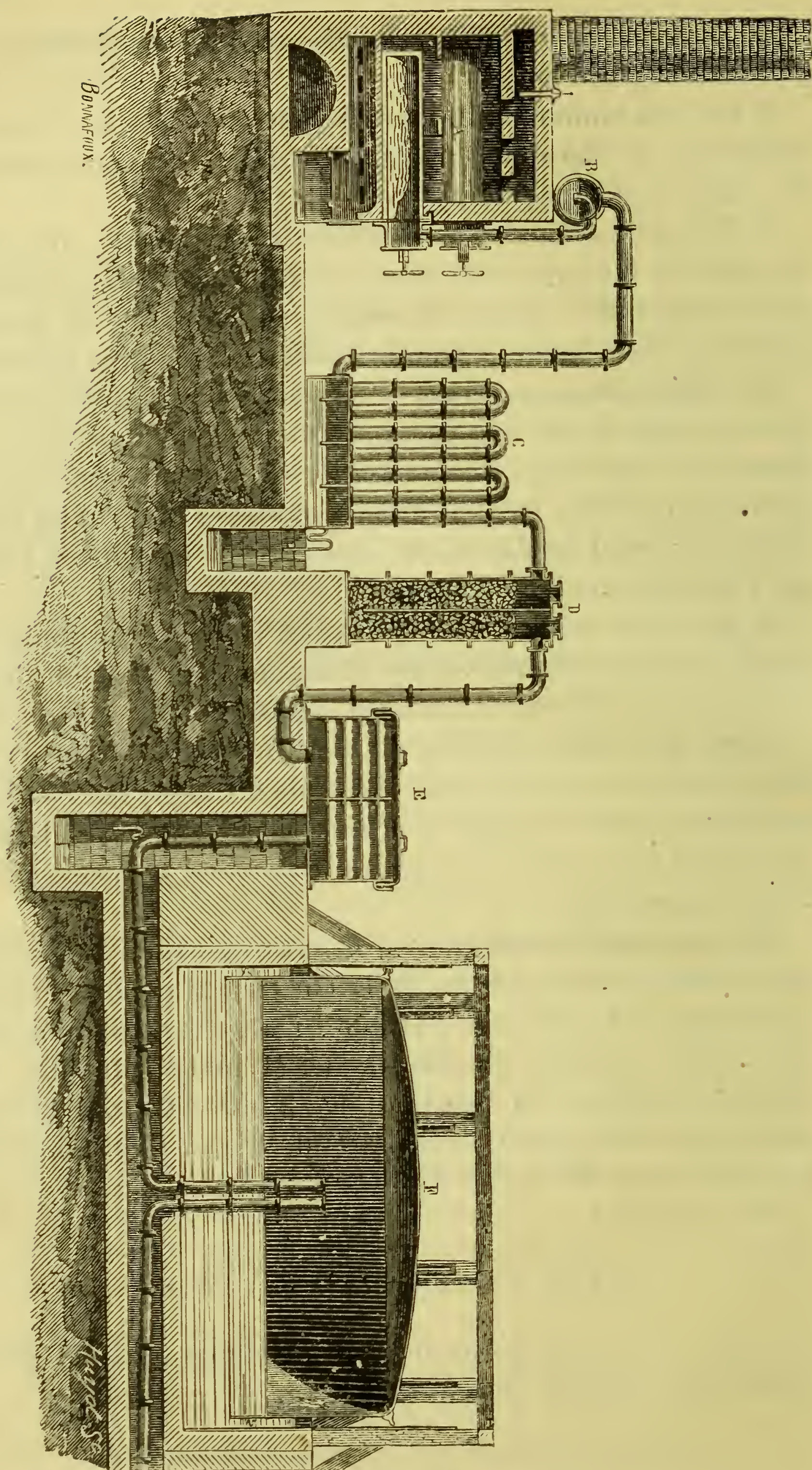


$$\mathrm{Az\,H^4\,S + Mn\,Cl = Az\,H^4\,Cl + Mn\,S.}$$

Le sulfate de fer, le plâtre ont été employés aussi et fournissent une réaction analogue :



$$\mathrm{Az\,H^4\,S + Fe\,O, S\,O^3 = Fe\,S + Az\,H^4\,O, S\,O^3.}$$



(Fig. 251.)

Aujourd'hui, l'on épure le gaz en le forçant à passer dans des caisses E contenant des claies superposées, recouvertes d'un mélange de chaux, de sciure de bois et de sulfate de fer. Il en résulte du sulfate de chaux et du peroxyde de fer.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se change en sulfate d'ammoniaque et en acide sulfhydrique, qui est décomposé par la chaux et par le peroxyde de fer, et retenu à l'état de sulfures.

Le peroxyde est en partie réduit à l'état de fer métallique et en partie transformé en sulfure de fer.

La chaux libre employée en excès et la chaux du sulfate absorbent aussi l'acide carbonique, qui se trouve dans le gaz à l'état de carbonate d'ammoniaque.

Quand on s'aperçoit que les matières épurantes sont épuisées, on les lessive avec de l'eau, qui dissout le sulfate d'ammoniaque, et l'on abandonne à l'air le résidu de fer métallique et de sulfure, ou même on supprime le premier traitement parce que la quantité d'ammoniaque étant faible, la main-d'œuvre compense la perte. Les matières sulfurées s'oxydent en dégageant des vapeurs infectes, et le produit régénéré peut servir de nouveau.

Le gaz pénètre ensuite dans le gazomètre F, où il s'accumule; il est envoyé de là dans les conduits de distribution.

Le gaz ainsi épuré est essentiellement constitué par :

Le formène occupant environ	50	centièmes de volume.
L'hydrogène...............	30 à 35	— —
L'oxyde de carbone.........	7 à 8	— —
Des vapeurs hydrocarbonées.	5 à 6	(benzine surtout).
Azote.....................	2 à 3	— —
Éthylène..................	petites quantités.	

La flamme du gaz de l'éclairage doit son éclat au charbon des composés dont nous venons d'énumérer les principaux. Ils se détruisent par la chaleur et fournissent de l'eau, de l'acide carbonique et du charbon *libre,* lequel, porté au rouge, donne à cette flamme son pouvoir éclairant (215). Lorsqu'on examine ces gaz on voit que la plupart ne brûlent pas (CO^2, Az), ou qu'ils brûlent avec une flamme peu éclairante (H, CO et

même ($C^2 H^4$). En revanche, la benzine, les autres vapeurs hydrocarbonées et l'éthylène brûlent avec une flamme qui est fuligineuse et, par suite, *également peu éclairante* en raison de l'excès de charbon qui s'y trouve et qui n'est pas porté à une température suffisante.

Ces deux sortes de composés, brûlant avec une flamme *peu éclairante,* les uns parce qu'ils ne renferment pas de carbone libre, les autres parce qu'ils en renferment trop, se mélangent dans la flamme et forment un gaz moyen qui doit son éclat à ce que la flamme contient une dose de carbone libre susceptible d'être portée au rouge dans son intérieur. L'éclat est donc dû à une sorte de carburation des gaz hydrogénés et peu carburés par l'excès du carbone de la benzine et des autres vapeurs très-carburées.

La majeure partie des gaz carbonique, sulfhydrique, du sulfure de carbone, de l'ammoniaque a été retenue par l'épuration. Il en reste cependant toujours de petites quantités, et elles ne sont pas négligeables en ce qui concerne l'acide sulfhydrique et le sulfure de carbone. Il est surtout très-difficile d'enlever les dernières traces de ce sulfure, et c'est le soufre de ces corps qui, dans les fuites souterraines, forme du sulfure noir de fer et des produits infects, que chacun a observés lorsqu'on répare la canalisation.

609. **Consommation à Paris.** — Il existe maintenant plus de 700,000 mètres de tuyaux de gaz.

Le prix du mètre cube est aujourd'hui de 30 centimes pour l'éclairage particulier et de 15 centimes pour l'éclairage public.

610. **Machine à gaz.** — M. Éricson en Amérique, M. Lenoir en France, etc., ont construit dans ces temps derniers des machines motrices où la force expansive de la vapeur est remplacée par celle d'un mélange d'air et de gaz de l'éclairage. Dans ces machines il n'existe ni foyer ni chaudière; la combinaison des gaz s'opère par le moyen d'étincelles d'induction, fournies par la machine Ruhmkorff, jaillissant tantôt d'un côté du piston, tantôt de l'autre. La vapeur d'eau et l'acide carbonique produits, l'azote de l'air, et l'air qui n'a pas

été brûlé chassent le piston ; ce sont donc, en partie au moins, des machines à gaz dilaté.

Un grand nombre de machines de 1/2 à 6 chevaux fonctionnent déjà à Paris, et cette force motrice se généralise peu à peu dans les cas où il n'est pas possible d'établir une machine à vapeur, et où l'on n'a besoin de force que par intermittences, comme dans la panification mécanique, la fabrication des boutons, l'industrie dite de Paris, etc.

SULFURE DE CARBONE.

SYNONYME : Acide sulfocarbonique.

$C =$	15,78....	6....	1v
$S^2 =$	84,22....	32....	2v
$CS^2 =$	100,00....	38....	2v.

Liquide très-volatil, dissolvant le soufre, l'iode, le phosphore ordinaire ; il est comparable à l'acide carbonique.

Historique. — Le sulfure de carbone a été découvert en 1796, par Lampadius.

611. **Propriétés physiques.** — Le sulfure de carbone est un liquide très-mobile, incolore, d'une saveur âcre, doué d'un pouvoir réfringent considérable. Ce sulfure a une odeur faiblement éthérée lorsqu'il est pur ; l'odeur infecte du sulfure du commerce est due à des impuretés dont on le débarrasse facilement en le maintenant en contact pendant un certain temps par l'agitation avec du mercure, du chlorure de ce métal, de la litharge, ou même un lait de chaux, et en le distillant ensuite. Il est très-dilatable; sa densité à 0° est 1,293 ; elle est de 1,271 à 15°.

Il bout à 45°; la densité de sa vapeur est 2,645. Il s'évapore promptement à la pression ordinaire en produisant un froid considérable, en opérant dans le vide, on congèle le mercure; la température s'abaisse jusqu'à — 58°.

Il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, qui prend cependant son odeur. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il

dissout le phosphore, l'iode, et surtout le soufre; nous avons vu, lors de l'étude de ces corps, le parti qu'on tirait de cette solubilité. Il dissout également les corps gras, le caoutchouc, le camphre.

Le sulfure de carbone se forme, comme les composés oxygénés du chlore et de l'azote, avec absorption de chaleur, à partir de ses éléments; car 1 gramme de ce corps produit par sa combustion 3,400 unités de chaleur, ce qui fait 129,250 pour l'équivalent CS^2; cette quantité dépasse de beaucoup les chaleurs de combustion réunies du soufre et du carbone (*Favre et Silbermann*). Cet excès subsiste vers 1000°, c'est-à-dire à la température à laquelle ces deux corps s'unissent. Ce fait a lieu de surprendre, car on ne l'observe guère que pour certains composés explosifs, qui ne se forment pas par l'union directe de leurs éléments et qui se produisent avec absorption de chaleur.

M. Berthelot, frappé par cette circonstance, a déterminé les températures auxquelles ce sulfure se forme et se décompose, et il a reconnu que ce corps commence à se décomposer aux températures où le soufre et le carbone s'unissent. Il s'établit donc une espèce d'équilibre, et il y a une différence notable entre ces faits et ceux qu'on observe avec l'eau et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire, avec les composés qui se forment avec dégagement de chaleur à partir de leurs éléments. En effet, ces derniers corps se forment à une température bien inférieure à celle à laquelle ils commencent à se décomposer.

612. **Propriétés chimiques.** — Il prend feu quand on en approche un corps enflammé, et il brûle avec une flamme bleue : il se produit de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

Il s'évapore très-rapidement, et il produit par son mélange avec l'oxygène, avec l'air, avec le bioxyde d'azote et avec beaucoup d'autres composés oxygénés, des mélanges explosifs très-dangereux si le volume est un peu considérable. Nous avons vu tout le parti que l'on peut tirer de la flamme violacée très-vive que donne ce sulfure brûlant avec du bioxyde d'azote pour produire des combinaisons chimiques.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il fournit de l'acide sulfhydrique, un corps huileux et un corps cristallisé dans lequel un équivalent de soufre est remplacé par un équivalent d'hydrogène (*M. Girard*).

Il forme des hydrates solides, peu stables, qu'on obtient en lançant, au moyen d'un pulvérisateur, un jet très-fin de sulfure de carbone contre une plaque de verre, ou en faisant plonger du papier buvard ou une mèche de coton dans un verre au fond duquel est une petite quantité de sulfure de carbone.

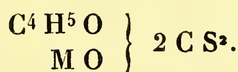
Lorsqu'on le dirige en vapeurs sur des métaux chauffés au rouge, il est décomposé et donne du charbon et des sulfures. Avec les bases puissantes, comme la baryte et la chaux, on obtient un mélange de sulfure et de carbonate. Si la base est faible, comme l'oxyde de fer, d'étain, il se produit un sulfure et un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

C'est un agent de sulfuration énergique : les sulfures de bore et de silicium se préparent en faisant agir le sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique ou d'acide silicique et de charbon.

Le chlore sec le change en chlorure de carbone, $C^2 Cl^4$.

613. Il se dissout dans la potasse et dans la soude, en donnant du carbonate et du sulfocarbonate de ces bases $M S, C S^2$.

Il fournit avec ces mêmes bases, dissoutes dans l'alcool, du xanthate alcalin :



$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 O \\ M O \end{matrix}\right\} 2 C S^2.$$

L'ammoniaque fournit divers produits, entre autres du sulfocarbonate.

Le sulfure de carbone est tout à fait comparable à l'acide carbonique ; il forme des sels analogues aux carbonates, et souvent isomorphes avec eux et des composés intermédiaires dans lesquels le soufre est en partie remplacé par l'oxygène.

Les formules générales de ces sels sont : $M S C S^2$; $M O, C S^2$; $M S, C O^2$.

Composition. — On la détermine par divers procédés. Les

moyens eudiométriques pourraient être employés, mais il est préférable de se servir de la méthode suivante.

614. 1° **Dosage du carbone**[1]. — On emploie le procédé général qui sert au dosage du carbone dans les matières organiques, procédé dont nous n'énonçons que les principes. On fait passer un poids connu de vapeur de sulfure de carbone sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge dans un tube en verre vert, et l'on recueille l'acide carbonique dans un tube de Liebig pesé contenant de la potasse en dissolution.

Pour faire l'opération, on introduit une petite quantité de sulfure de carbone dans une ampoule tarée qu'on ferme ensuite à la lampe et qu'on pèse de nouveau.

On refroidit cette ampoule dans un mélange de glace et de sel, et au moment de l'introduire dans le tube à combustion on casse la pointe effilée.

Il faut avoir soin de placer à la partie antérieure du tube une colonne de 10^{cm} de litharge pour retenir l'acide sulfureux, qui sans cette précaution se dissoudrait dans la potasse, comme l'acide carbonique.

615. 2° **Dosage du soufre.** — L'opération se fait dans un tube à combustion ayant 0,60 de longueur; on met dans la partie fermée une couche de 0,08 d'un mélange intime de 5 parties de carbonate de potasse ou de soude et de 1 partie de chlorate de potasse. On introduit l'ampoule contenant le sulfure de carbone, puis on finit de remplir le tube avec du carbonate de potasse ou de soude.

On porte le carbonate au rouge, en commençant à chauffer vers la partie ouverte du tube, puis on dirige la vapeur du sulfure de carbone avec une extrême lenteur sur ce sel. Il se forme un mélange de sulfure, de sulfite et d'hyposulfite. Quand la matière est toute décomposée, on chauffe le mélange de chlorate et de carbonate qui dégage de l'oxygène et change tous ces sels en sulfates. On introduit le tube encore chaud, par la pointe fermée, dans un verre à pied con-

[1] On trouvera quelques détails sur ce sujet à l'analyse de l'acide cyanhydrique (639).

tenant de l'eau distillée; le tube se fendille et la matière tombe dans l'eau et s'y dissout. On ajoute de l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de barium, on sèche, et on pèse le sulfate de baryte.

Cette analyse montre que la matière ne contient que du soufre et du carbone, car on trouve que 100 de substance renferment :

15,78 carbone
et 84,22 soufre

100,00

En rapportant cette combinaison à 6 de carbone, on a pour sa composition :

$$C = 6$$
$$S^2 = 32$$
$$C\,S^2 = 38$$

616. **Équivalent.** $C\,S^2$ est la formule, et 38 est l'équivalent du sulfure de carbone, parce que ce composé, ayant les propriétés et le rôle chimique de l'acide carbonique, doit être représenté par la formule correspondante à celle de l'acide carbonique $C\,O^2$.

Cette formule correspond à 2 volumes. En effet, si l'on ajoute

le poids de 1 volume de carbone.....	0,829
au poids de 2 volumes de soufre.....	4,440
on obtient le nombre..	5,269,

qui est sensiblement le double de la densité du sulfure de carbone 2,645.

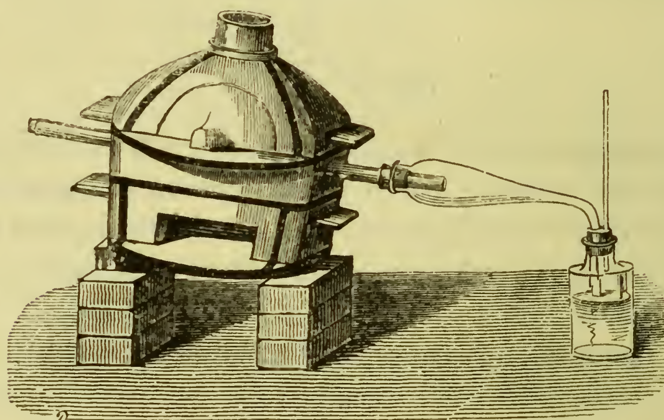
Il est bien entendu que si l'on admettait pour la formule de l'acide carbonique la formule plus rationnelle $C^2\,O^4$, il faudrait doubler également celle du sulfure de carbone, qui deviendrait $C^2\,S^4$ [1].

[1] Berzélius s'est servi, pour déterminer la composition du sulfure de carbone, du procédé suivant. On fait passer du sulfure de carbone dans un tube

Préparation. — On l'obtient par l'union directe du soufre et du carbone, ou par la décomposition de plusieurs composés sulfurés organiques.

Pour le préparer on a toujours recours au premier moyen. On fait réagir la vapeur du soufre sur de la braise ou sur du charbon débarrassé, par la calcination, de composés hydrogénés et oxygénés.

617. 1° **Procédés de laboratoire.** — On place de la braise dans un tube de porcelaine légèrement incliné, fermé d'un côté par un bouchon en liége et adapté de l'autre côté à une allonge dont le bec plonge de quelques millièmes dans l'eau d'un flacon en verre muni d'un tube de dégagement (*fig.* 252) :



(Fig. 185.)

de porcelaine, contenant du peroxyde de fer et chauffé au rouge. L'autre extrémité du tube de porcelaine est adaptée à un tube en verre, portant dans son milieu un renflement qu'on entoure d'un mélange réfrigérant, et se rendant sur le mercure.

Si l'on parvient à chauffer assez lentement le sulfure de carbone, ce corps se décompose totalement sur l'oxyde de fer, et on ne condense rien dans le renflement, mais ce résultat est fort difficile à atteindre.

Supposons qu'il en soit ainsi : on mesure les gaz sulfureux et carbonique recueillis, on absorbe l'acide sulfureux par le borax et on mesure l'acide carbonique (opérations longues et difficiles). Il faut ensuite retirer l'oxyde de fer du tube, le dissoudre dans l'eau régale pour transformer en acide sulfurique le soufre absorbé, doser ce soufre à l'état de sulfate de baryte e ajouter son poids à celui qui était dans l'acide sulfureux.

Quand le charbon est porté au rouge, on jette de temps en temps du soufre en petits fragments dans le tube, et on le referme aussitôt.

Le soufre fond, se vaporise, réagit sur le charbon, et forme du sulfure de carbone en vapeurs qui, refroidi dans l'allonge et dans le flacon, se condense au fond de l'eau sous forme d'un liquide insoluble, très-dense, coloré en jaune par un excès de soufre.

Une petite portion de sulfure s'échappe en vapeurs avec de l'acide sulfhydrique, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène, et du soufre se condense dans l'allonge.

On sépare le sulfure au moyen d'une pipette, ou mieux en jetant l'eau et le sulfure dans un entonnoir dont le goulot est bouché avec le doigt. Quand les deux liquides sont séparés, on fait écouler le liquide inférieur, on le sèche sur du chlorure de calcium fondu, et on le distille au bain-marie pour séparer le soufre.

618. 2° **Procédé industriel.** — On fabrique aujourd'hui ce corps sur une grande échelle. L'appareil suivant, dû à M. Gérard, en fournit 200 kilogrammes par jour (fig. 253).

G, cylindre en fonte rempli de braise.

A, ouverture par laquelle on introduit le charbon.

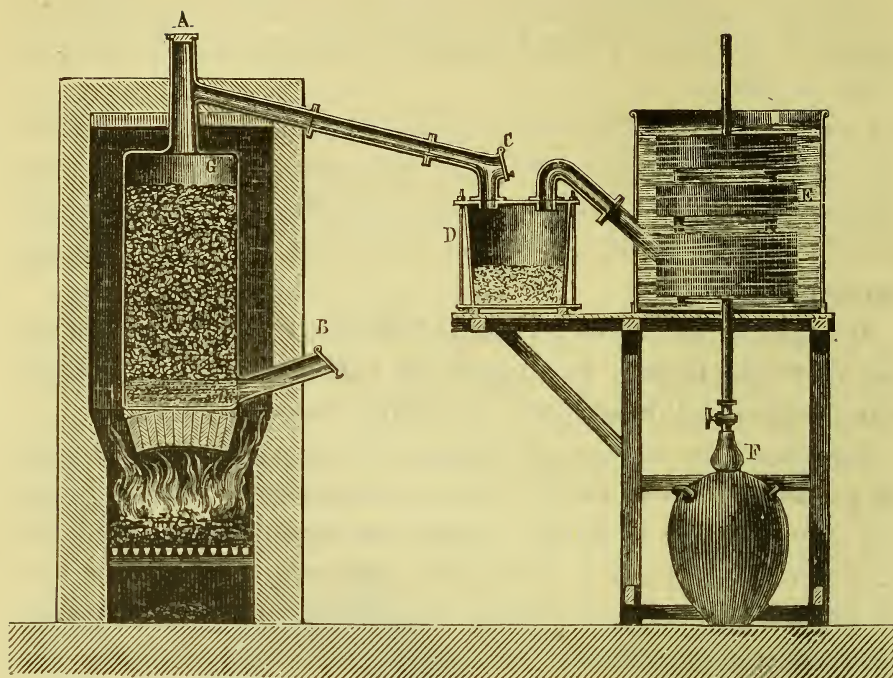
B, ouverture par laquelle on jette le soufre quand la cornue est chaude.

D, vase où se condense le soufre entraîné.

E, réfrigérant entouré d'eau froide, composé de trois cylindres superposés.

Le sulfure de carbone ne s'écoule pas d'une façon continue dans la bonbonne F. Lorsqu'on le recueille, on ferme un obturateur placé en C, parce que l'air, en rentrant dans les parties chaudes de l'appareil, occasionnerait des détonations.

Le sulfure de carbone a été proposé pour enlever la matière grasse qui est sur la toison des moutons et celle qui est dans les graines oléagineuses, pour dissoudre les résines, le phosphore ordinaire, le soufre, le caoutchouc, etc. Quand le sulfure a produit l'effet utile on le distille, et théoriquement il sert indéfiniment. On l'utilise surtout pour séparer le phos-



(Fig. 253.)

phore ordinaire dans la fabrication du phosphore rouge, et pour dissoudre le soufre et le chlorure de soufre dans la fabrication du caoutchouc vulcanisé.

La lumière d'un bleu violacé très-intense que la vapeur de sulfure de carbone produit, lorsqu'on la brûle au moyen du bioxyde d'azote, nous a permis de combiner le chlore et l'hydrogène instantanément en l'absence des rayons solaires.

Le caoutchouc naturel est mou et il se colle à lui-même quand la température est élevée ; il est rigide et dur quand la température est basse. On lui enlève ces défauts en le combinant au soufre, en le *vulcanisant* (c'est le terme admis). Un des procédés de vulcanisation consiste à dissoudre ou du moins à délayer dans le sulfure de carbone le soufre et le caoutchouc, pour faciliter leur union.

618 *bis*. **Protosulfure de carbone.** — D'après M. Sidot, le sulfure de carbone s'altère à la lumière en donnant un précipité d'une matière brune qui serait le protosulfure de carbone. Pour l'obtenir en quantité notable, il faut abandonner le bi-

sulfure à la lumière pendant plusieurs mois, décanter le liquide, qui est une solution de soufre dans le sulfure de carbone et purifier le protosulfure par des lavages avec le bisulfure.

Le protosulfure est une poudre rouge marron, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et la benzine, légèrement soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone bouillants.

La chaleur le détruit en donnant du soufre et du carbone, ainsi qu'un peu de bisulfure.

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne paraissent pas l'attaquer. L'acide azotique monohydraté l'enflamme. La potasse bouillante le dissout en donnant une liqueur brune de laquelle un acide reprécipite le protosulfure.

OXYSULFURE DE CARBONE.

619. L'existence de ce corps a été signalée par M. de Thann, qui le prépare en dirigeant un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur de soufre en excès dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre. Comme ce corps est gazeux et qu'il est décomposable par une haute température, il est toujours mélangé d'oxyde de carbone.

On l'obtient plus pur en introduisant du sulfocyanure de potassium pulvérisé dans un mélange refroidi de 5 volumes d'acide sulfurique et de 4 volumes d'eau. On purifie le gaz en le faisant passer à travers trois tubes en U : le premier, contenant de l'oxyde de mercure, retient de l'acide cyanhydrique, un second, renfermant du caoutchouc haché, absorbe du sulfure de carbone; enfin le troisième est rempli de chlorure de calcium qui enlève l'eau. L'action s'opère à froid et le gaz est recueilli sur le mercure. C'est un gaz dont l'odeur rappelle celle d'un mélange d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique. Sa dentité est 2,1046, sa réaction est celle d'un acide extrêmement faible. Sa formule serait : $C^2 O^2 S^2$, celle du sulfure de carbone et celle de l'acide carbonique étant $C^2 S^4$, $C^2 O^4$.

Il s'enflamme en présence d'un corps incandescent et il brûle

avec une flamme bleue. Il se détruit lentement au contact de l'eau pour donner de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

Il est attaqué par les métaux alcalins à froid, et par les autres à une température convenable.

Il se dissout dans les alcalis; cette solution dégage au contact des acides un mélange d'acide sulfhydrique et d'acide carbonique.

Il se distingue de l'acide sulfhydrique en ce qu'il ne précipite les solutions d'argent et de cadmium que lorsqu'elles ne sont pas acides.

CYANOGÈNE.

SYNONYME : Azoture de carbone.

C^2Az ou $Cy = 26$.

C^2	=	46,15....	12....	2^v
Az	=	53,85....	14....	2^v
C^2Az	=	100,00....	26....	2^v.

Gaz brûlant avec une flamme purpurine à l'intérieur, et verte sur les bords. C'est un corps composé dont le rôle chimique est celui du chlore et des corps de sa famille.

620. **Historique.** — Son nom est tiré de deux mots grecs (κυανός, bleu; γεννάω, j'engendre), parce qu'il entre dans la composition du bleu de Prusse.

Le bleu de Prusse est d'ailleurs le premier composé cyanique connu. En 1804, Diesbach, fabricant de couleurs à Berlin, traitant du sulfate de fer par un alcali pour en retirer du peroxyde de fer, obtint, au lieu de la matière ocreuse qu'il avait l'habitude de préparer ainsi, une substance bleue très-belle.

Dippel, pharmacien de cette ville, consulté sur cette réaction inattendue, reconnut que la cause de ce phénomène était l'impureté de l'alcali employé, et que le fait se reproduisait lorsqu'on faisait usage de potasse préparée en présence de matières animales. En 1724, Woodward décrivit un procédé de préparation du bleu de Prusse qu'on suit encore à peu près aujourd'hui.

Scheele pensait que le bleu de Prusse était un sel, et fut étonné de n'en pas extraire un acide par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Il eut alors l'idée d'ajouter du zinc au mélange, et il obtint aussitôt un gaz

répandant l'odeur d'amandes amères et brûlant avec production d'acide carbonique; il nomma ce gaz l'*acide prussique.*

Berthollet annonça que l'acide prussique contenait, outre le carbone, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène. Gay-Lussac fit voir que l'oxygène provenait de l'humidité, et que cet acide ne renfermait que du carbone, de l'azote et de l'hydrogène.

Il entreprit alors l'étude détaillée de cet acide et de ses dérivés métalliques, et il en tira cette conséquence inattendue que dans tous ces corps 2 équivalents de carbone et 1 équivalent d'azote étaient intimement soudés et que la molécule (C^2 Az) sortait de sa combinaison avec l'hydrogène et avec les métaux sans se détruire, y rentrait sans se réduire en ses deux éléments; qu'elle se comportait, en un mot, comme un corps simple, et spécialement comme le chlore, le brome et l'iode. De là le nom simple de *cyanogène*, et le symbole Cy = C^2 Az par lesquels on désigne ce corps composé jouant le rôle de corps simple, *ce radical* composé.

Le cyanogène est le premier radical composé qui ait été isolé. Cette remarquable découverte, opérée en 1815, a exercé une influence considérable sur les progrès de la chimie.

621. **Propriétés physiques.** — Le cyanogène est un gaz incolore, doué d'une odeur vive particulière, ne rappelant celle du kirsch que lorsqu'il renferme de l'acide prussique. Sa densité est 1,806.

Il se liquéfie quand on le soumet au froid que produit l'évaporation rapide de l'acide sulfureux, ou bien quand on le comprime à 4 atmosphères environ (*fig.* 254).

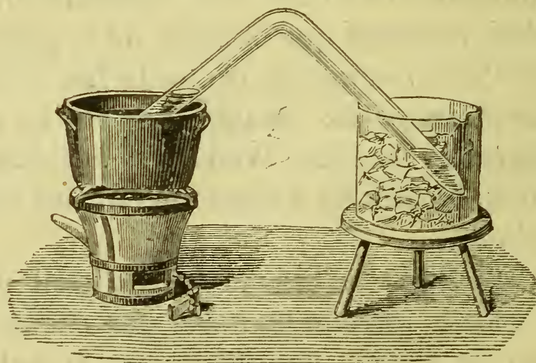


Fig. 254.)

L'opération se réalise sans difficulté en chauffant dans un tube recourbé et scellé à la lampe 15 à 20 grammes de cyanure de mercure bien desséché, et en refroidissant l'autre branche dans un mélange de glace et de sel. Il se condense un liquide incolore, très-mobile dont la densité est de 0,86, qui se solidifie dans un mélange frigorifique ou quand on souffle vivement sur lui.

L'eau dissout 4 fois son volume de cyanogène; sa dissolution s'altère rapidement. L'alcool en dissout 23 fois son volume.

Propriétés chimiques. — Le cyanogène ne se détruit pas en passant dans un tube rouge, mais il fournit de l'azote quand on le dirige sur du fer fortement incandescent : ce métal se recouvre de charbon et devient cassant. Une série d'étincelles électriques longtemps prolongée le décompose partiellement : du carbone se dépose sur les parois et le volume ne change pas (*fig.* 255) :

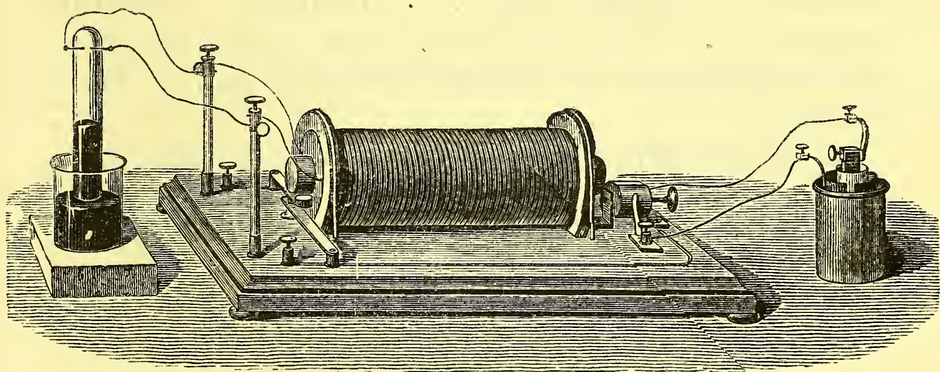


Fig. 255.)

622. **Caractère distinctif. Action de l'oxygène.** — Le cyanogène prend feu par le contact d'un corps enflammé; sa flamme est pourpre à l'intérieur et verte à l'extérieur : ce caractère spécifie parfaitement le cyanogène. On obtient dans cette combustion de l'azote et de l'acide carbonique.

Un mélange de ce gaz et d'oxygène s'enflamme avec une vive détonation par la chaleur ou par l'étincelle électrique.

Outre l'acide carbonique et l'azote, on obtient des traces de vapeurs nitreuses ou d'azotate de mercure, si l'on opère sur ce métal (626).

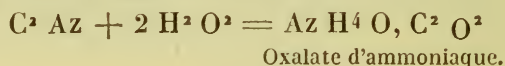
623. **Action des autres corps.** — Le cyanogène ne se combine pas directement aux métalloïdes, mais il forme avec ces corps des composés bien définis si l'on emploie des moyens indirects.

Ce corps s'unit directement avec les métaux alcalins pour former des cyanures analogues aux chlorures correspondants. La réaction peut se faire dans une cloche courbe : elle s'accompagne de chaleur et même de lumière. Le cyanogène se combine indirectement à la plupart des métaux.

624. **Altération de la solution.** — La solution aqueuse de cyanogène s'altère avec rapidité sous l'influence de la lumière. Elle brunit d'abord, puis elle dépose bientôt des flocons bruns qui paraissent formés par les éléments de l'eau et ceux du cyanogène. L'eau perd peu à peu l'odeur du cyanogène et devient alcaline. Elle contient de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, de l'acide formique, de l'ammoniaque, de l'oxalate d'ammoniaque, de l'urée (*Wöhler*).

Les égalités suivantes donnent une idée de la formation de ces corps :

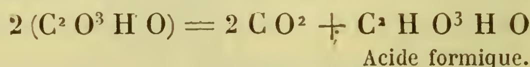
1° Le cyanogène et l'eau réunis peuvent former les éléments de l'oxalate d'ammoniaque :



$$C^2\,Az + 2\,H^2\,O^2 = Az\,H^4\,O,\,C^2\,O^2$$

Oxalate d'ammoniaque.

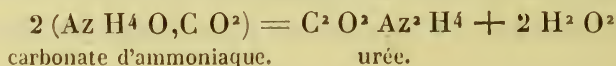
2° L'acide oxalique renferme ceux de l'acide carbonique et de l'acide formique :



$$2\,(C^2\,O^3\,H\,O) = 2\,C\,O^2 + C^2\,H\,O^3\,H\,O$$

Acide formique.

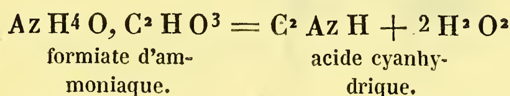
3° L'acide carbonique et l'ammoniaque en perdant de l'eau renferment les éléments de l'urée :



$$2\,(Az\,H^4\,O,C\,O^2) = C^2\,O^2\,Az^2\,H^4 + 2\,H^2\,O^2$$

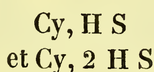
carbonate d'ammoniaque. urée.

4° Le formiate d'ammoniaque en perdant de l'eau fournit les éléments de l'acide cyanhydrique.



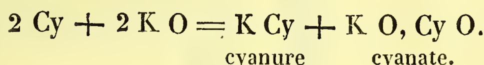
$$\underset{\text{formiate d'ammoniaque.}}{AzH^4O, C^2HO^3} = \underset{\text{acide cyanhydrique.}}{C^2AzH} + 2H^2O^2$$

625. **Action de l'acide sulfhydrique.** — Le cyanogène et l'acide sulfhydrique s'unissent en présence de l'eau, et donnent, suivant que le premier ou le second est en excès, les composés cristallisés dont les formules sont :

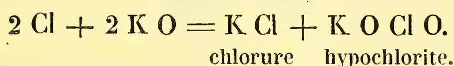


$$Cy, HS$$
$$\text{et } Cy, 2HS$$

Action des alcalis. — Les solutions alcalines se comportent avec ce gaz comme avec le chlore; en effet l'on a



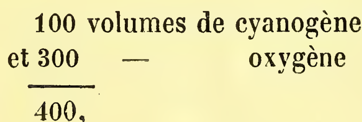
$$2Cy + 2KO = \underset{\text{cyanure}}{KCy} + \underset{\text{cyanate.}}{KO, CyO.}$$



$$2Cl + 2KO = \underset{\text{chlorure}}{KCl} + \underset{\text{hypochlorite.}}{KOClO.}$$

626. **Composition. Combustion du cyanogène dans l'eudiomètre par l'oxygène.**

On introduit dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 256)



100 volumes de cyanogène
et 300 — oxygène
400,

et l'on fait passer l'étincelle.

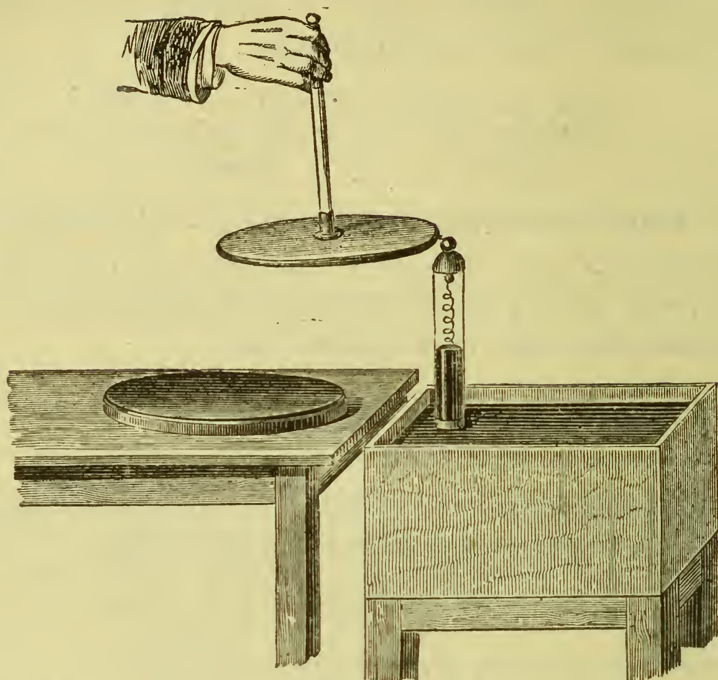
Le volume ne varie pas : on l'agite avec une solution de potasse qui absorbe 200 volumes d'acide carbonique.

Donc : 1° 100 volumes de cyanogène contiennent 100 volumes de carbone.

Les 200 volumes restant sont agités avec l'acide pyrogallique et la potasse, qui en dissolvent 100 volumes et laissent 100 volumes d'azote. Donc :

2° 100 volumes de cyanogène contiennent 100 volumes d'azote.

Ce mode d'analyse présente deux causes d'erreur. 1° Il se



(Fig. 256.)

produit une petite quantité de protonitrate de mercure, ce qui occasionne une légère erreur, mais on peut la considérer comme négligeable [1].

2° La combustion est quelquefois incomplète. On évitera cette erreur en ajoutant au mélange gazeux son volume environ de gaz oxygène et hydrogène retirés de l'eau par l'action de la pile. Ces gaz détonent par l'étincelle, et entraînent la réaction de l'oxygène sur le cyanogène. Comme ils brûlent sans résidu, ils ne troublent pas les résultats de l'analyse.

En conséquence, 1 volume de cyanogène est formé :

de 1 volume de carbone
et de 1 volume d'azote

Ce mode de condensation est anormal; il est vrai d'ajouter que le cyanogène est un radical et non un composé ordinaire.

[1] Cette perte d'azote a lieu toutes les fois qu'on brûle des gaz azotés; elle est toujours négligeable quand le mélange contient une proportion notable de gaz ne disparaissant pas dans la combustion.

Vérification. — Les densités de ces corps vérifient ces résultats :

1 volume carbone pèse........	0,829
1 volume azote pèse..........	0,972
La somme..........	1,801

se confond sensiblement avec le nombre qui exprime la densité du cyanogène.

627. **Équivalent du cyanogène.** — La formule et l'équivalent du cyanogène sont

$$C\,Az\tfrac{1}{2} = 13,$$
$$C^2\,Az = 26$$

ou leurs multiples.

Pour déterminer cette formule et l'équivalent exacts, on a cherché la quantité du cyanogène qui s'unit à 39 K, 23 Na, 20 Ca, etc.

On a trouvé que c'était le poids 26 de cyanogène : en conséquence, 26 est l'équivalent du cyanogène, et C^2 Az est sa formule.

L'analogie des cyanures alcalins et de l'acide cyanhydrique avec les chlorures alcalins et l'acide chlorhydrique ne laisse aucun doute sur ce point, parce que dans ces composés 26 de cyanogène remplacent 35,5 de chlore, 80 de brome, 127 d'iode.

On peut aussi déterminer la composition du cyanogène par les procédés de l'analyse organique. Dans ce cas, on n'agit pas sur le cyanogène, mais sur le cyanure de mercure pur et sec.

628. **Mode de production du cyanogène.** — Le carbone et l'azote ne se combinent pas directement pour former les cyanures. Ces composés s'obtiennent :

1° En calcinant avec du carbonate de potasse les matières organiques azotées ou le charbon azoté provenant de la carbonisation de ces matières. Il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme du cyanure de potassium K Cy, qu'on sépare au moyen de l'eau, et qu'on change en ferrocyanure de potas-

sium (*prussiate jaune*) en le faisant bouillir avec du fer dans des vases en fonte.

Ce dernier sel, très-important, a pour formule :



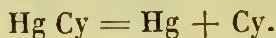
$$\text{Fe Cy} + 2\,\text{K Cy} + 3\,\text{H O}.$$

2° En dirigeant de l'air débarrassé d'oxygène par son passage dans une colonne de charbon à travers un mélange de charbon et de carbonate de potasse, de baryte, etc., puis en continuant comme au 1°.

3° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon rouge (558).

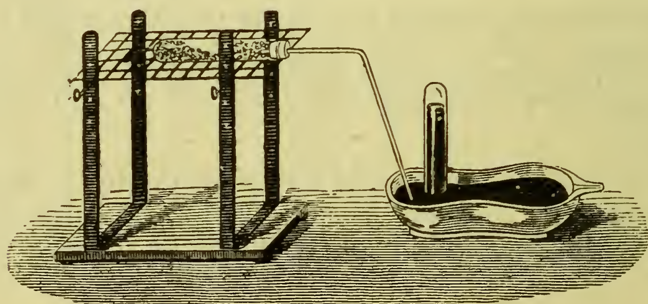
Une fois qu'on s'est procuré le prussiate jaune, on fait bouillir sa solution avec une solution de sulfate de mercure HgO, SO^3 et on laisse refroidir. Il se dépose des cristaux de cyanure de mercure Hg Cy.

629. **Préparation.** — On décompose par la chaleur le cyanure de mercure,



$$\text{Hg Cy} = \text{Hg} + \text{Cy}.$$

On commence par dessécher complétement le cyanure de mercure finement pulvérisé, puis on l'introduit dans un tube en verre horizontal placé sur une grille en fils de fer (*fig.* 257).



(Fig. 257.)

On chauffe à 300° ou 350°. Le mercure reste dans la partie antérieure du tube et le cyanogène se dégage ; on recueille ce dernier sur la cuve à mercure.

Le cyanure de mercure ne se détruit pas intégralement avec la simplicité qu'exprime l'égalité précédente. Il reste dans le tube une matière brune dans laquelle l'analyse montre qu'il

y a du carbone et de l'azote unis en mêmes proportions que dans le cyanogène. Cette substance dont nous allons parler est un polymère du cyanogène, connu sous nom de paracyanogène.

Si le cyanure est humide, on obtient divers produits et notamment du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque.

On prépare le cyanogène en plus grande quantité par l'action de la chaleur sur un mélange de trois parties de bichlorure de mercure et de deux parties de prussiate jaune, ou mieux de cyanure de potassium, si l'on tient à ce que le gaz ne renferme pas une petite quantité d'azote.

Paracyanogène. — Pour préparer ce corps on chauffe de 450° à 500° du cyanure de mercure bien sec dans un tube en verre clos. On arrête l'opération après 24 heures, et on dirige un courant de cyanogène dans ce même tube, après l'avoir ouvert aux deux extrémités, pour entraîner tout le mercure. On le purifie moins complétement en traitant le produit de la calcination par de l'acide sulfurique et en le chauffant ensuite au rouge sombre.

C'est une substance noire, amorphe, soluble dans les acides concentrés et précipitable par l'eau de ces solutions en flocons non cristallins.

MM. Tzoost et Hautefeuille ont établi que le cyanogène et le paracyanogène sont susceptibles de se transformer l'un dans l'autre, comme le phosphore blanc et le phosphore rouge, et ils ont relié ces transformations au phénomène de la dissociation.

Le paracyanogène, très-stable entre 400° et 500°, se détruit au-dessus de ce point, et à 860° le paracyanogène se transforme complétement en cyanogène gazeux qui acquiert rapidement une pression telle qu'il se liquéfie dans les parties froides.

On peut mesurer entre ces températures la tension du cyanogène dégagé par le paracyanogène en mettant l'appareil en communication avec un manomètre et une machine pneumatique : ainsi à 559° elle est de 123$^{m.m.}$ et à 640° elle atteint 1310$^{m.m.}$ Si l'on chauffe du cyanogène à une de ces températures sous une pression plus forte que celle que produit le

paracyanogène à cette température, une partie du cyanogène perd l'état gazeux et se change en paracyanogène de façon que la tension du gaz descende à la tension du paracyanogène pour cette température. Donc il y a pour les transformations isomériques des corps, lorsqu'un des isomères est gazeux, une *tension de transformation* comme il y a dans la décomposition partielle des corps une tension de dissociation. La tension de transformation croît avec la température comme la tension de dissociation, et cela d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Il n'y a pas plus une température de transformation qu'il n'y a une température de décomposition ; à une température déterminée, 600°, par exemple, on peut à volonté changer le paracyanogène en cyanogène ou le cyanogène en paracyanogène par la variation de la pression.

La transformation d'un corps en un isomère plus volatil s'accompagne d'une absorption de chaleur comme la décomposition d'un corps ou la production d'une vapeur.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

SYNONYME : Acide prussique.

C^2 Az H ou Cy H = 27.

C^2 =	44,44....	12....	Cy = 2^v
Az =	51,86....	14....	
H =	3,70....	1......	H = 2^v
Cy H =	100,00....	27...........	4^v

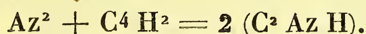
Liquide très-volatil, très-toxique.

Acide faible ayant une composition correspondante à celle de l'acide chlorhydrique.

Historique. — Il paraît que les prêtres d'Égypte connaissaient cet acide et qu'ils s'en servaient pour empoisonner les initiés qui trahissaient leurs secrets. Cela n'a rien d'improbable, parce que ce corps existe dans les feuilles du pêcher et surtout du laurier-cerise, et dans les amandes amères des fruits à noyau.

En 1782, Scheele l'obtint mêlé à de l'eau. En 1811, Gay-Lussac le prépara à l'état de pureté.

Nous avons appelé plusieurs fois l'attention sur la faible activité du gaz azote, et nous avons montré qu'il ne se combine à l'oxygène que sous l'influence des étincelles électriques. Il est susceptible aussi de s'unir à l'hydrogène, car il fournit des traces d'ammoniaque lorsqu'on dirige des étincelles dans un mélange de ces deux gaz. M. Berthelot a récemment constaté, — et c'est un fait des plus intéressants, — que l'azote se combine à l'acétylène (589), sous l'influence des étincelles électriques, pour donner de l'acide cyanhydrique par synthèse directe :



$$Az^2 + C^4 H^2 = 2 (C^2 Az H).$$

L'expérience est facile à réaliser. On fait passer dans un mélange des deux gaz une série de fortes étincelles, à l'aide de l'appareil de Ruhmkorff. Au bout de quelque temps le gaz répand l'odeur d'acide cyanhydrique, et si on l'agite avec de la potasse la solution présente les caractères des cyanures.

630. **Propriétés physiques.** — C'est un liquide incolore et très-mobile. Il est doué de l'odeur d'amandes amères : c'est lui qui la leur communique.

Sa densité est 0,697 à 18°. Il se solidifie à — 15° en fibres soyeuses. Il bout à + 26° 5 ; il s'évapore avec une telle rapidité dans un courant d'air qu'il en résulte un froid capable de solidifier la partie qui ne s'est pas réduite en vapeur.

La densité de sa vapeur est 0,967.

631. **Action tonique.** — C'est le poison le plus violent et le plus rapide qu'on connaisse. Quand on respire de l'air qui en contient de faibles quantités, on est pris de maux de tête, d'étourdissements, de serrement de poitrine.

Sa vapeur pure et surtout l'acide liquide foudroient instantanément.

Magendie s'exprime ainsi : « L'extrémité d'un tube de verre, « trempée légèrement dans un flacon contenant quelques « gouttes d'acide prussique pur fut transportée immédiate- « ment dans la gueule d'un chien vigoureux : à peine le tube

« avait-il touché la langue que l'animal fit deux ou trois grandes « aspirations précipitées et tomba raide mort. »

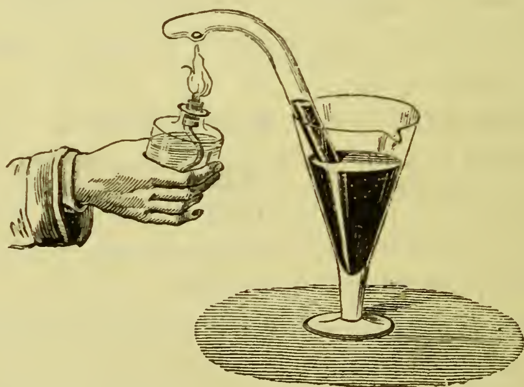
Cet acide se dissout dans l'eau en toutes proportions, il est également soluble dans l'alcool et l'éther.

632. **Altération.** — Il ne peut pas être conservé, même dans le vide : il se change en une matière brune solide, mal définie. La lumière active la réaction. Des traces d'acide lui donnent de la stabilité. Suivant M. Millon, la cause de l'altération est la production d'une petite quantité d'ammoniaque, et les acides favorisent sa conservation parce qu'ils saturent cette base.

633. **Action des métalloïdes.** — L'acide cyanhydrique prend feu au contact d'un corps enflammé. Il se transforme en azote, en acide carbonique et en eau.

Le chlore l'attaque au soleil : il s'empare de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène solide. Le brome réagit sur lui d'une façon analogue.

634. **Action des métaux.** — Cet acide se comporte avec les métaux comme l'acide chlorhydrique (*fig.* 258) :



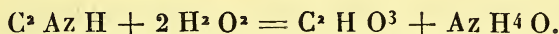
(Fig. 258.)

Quand on le chauffe avec du potassium ou avec un autre métal alcalin, on obtient du cyanure alcalin et un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume de l'acide consommé.

635. **Action de l'eau.** — Sa solution s'altère et noircit surtout en présence de la lumière; aussi la conserve-t-on dans des flacons en verre noir.

Les acides, et notamment l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique en solution concentrée, fixent sur lui les éléments de l'eau et donnent de l'ammoniaque et de l'acide formique.

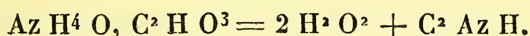
La réaction est la suivante :



$$C^2\,Az\,H + 2\,H^2\,O^2 = C^2\,H\,O^3 + Az\,H^4\,O.$$

Quand on mélange l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique en solutions concentrées, la température s'élève; la liqueur dépose par le refroidissement du chlorhydrate d'ammoniaque, et l'acide formique reste dissous.

Cette attaque de l'acide prussique par les éléments de l'eau a lieu naturellement dans la décomposition spontanée de sa solution aqueuse, car elle contient toujours du formiate d'ammoniaque. A une température élevée, la réaction inverse a lieu ; en effet ce dernier sel, chauffé vers 200°, régénère les éléments qui l'ont formé :



$$Az\,H^4\,O,\,C^2\,H\,O^3 = 2\,H^2\,O^2 + C^2\,Az\,H.$$

(*Pelouze.*)

636. **Action des hydracides.** — Il se combine aux gaz chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique avec dégagement de chaleur en donnant les composés $C^2\,Az\,H,\,H\,Cl$ etc. (*MM. Gautier, Gal*). Ces corps peuvent être comparés aux sels ammoniacaux, car les bases anhydres, en déplacent l'acide cyanhydrique comme elles chassent l'ammoniaque de ses sels. Son nom rationnel serait celui de *formonitrile*, et sa formule, $Az\,(C^2\,H)$.

Il s'unit également, comme l'ammoniaque, aux chlorures anhydres d'étain et d'antimoine.

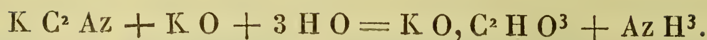
637. **Action des bases.** — L'acide cyanhydrique ne décompose ni les borates ni les carbonates.

Il attaque les alcalis caustiques. On a :



$$K\,O + H\,Cy = K\,Cy + H\,O.$$

Si l'on fait bouillir un cyanure alcalin avec un excès de base on obtient encore une fixation d'eau :



$$KC^2Az + KO + 3HO = KO, C^2HO^3 + AzH^3.$$

Certains cyanures sont isomorphes avec les chlorures correspondants, et l'analogie la plus étroite existe notamment entre le cyanure et le chlorure d'argent (638, 1°).

L'acide prussique réagit avec énergie sur l'oxyde de mercure et le mélange peut devenir incandescent :



$$HCy + HgO = HgCy + HO.$$

638. **Caractères distinctifs.** — L'acide cyanhydrique se reconnaît aux caractères chimiques suivants :

1° On verse dans la liqueur du nitrate d'argent : un précipité blanc se forme. Ce précipité est insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium.

2° On sature la liqueur par de la potasse en léger excès, puis on ajoute quelques gouttes d'un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer. Il se forme un précipité mixte d'oxyde de fer et de bleu de Prusse, surtout si l'on chauffe quelques instants. On traite la liqueur par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'oxyde de fer et qui laisse le bleu de Prusse. La teinte très-foncée de cette matière rend ce caractère assez commode.

3° La réaction la plus sensible est la suivante :

On chauffe la liqueur dans un petit tube de verre avec quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, on sursature par l'acide chlorhydrique, on filtre, puis on y ajoute une goutte d'un sel de peroxyde de fer : il se forme une coloration rouge très-intense.

Schonbein a donné un réactif très-sensible de l'acide prussique. On imbibe du papier blanc avec une solution alcoolique de résine de gaïac, et on le passe, au moment de s'en servir, dans une solution faible de sulfate de cuivre. Des traces d'acide cyanhydrique suffisent pour donner une teinte bleue à ce papier.

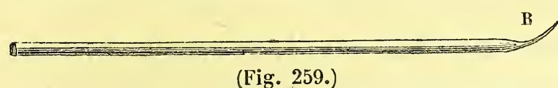
639. **Composition de l'acide cyanhydrique.** — On la détermine par les procédés généraux qui servent à l'analyse des matières organiques.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. On dirige un poids connu de vapeur d'acide cyanhydrique sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge dans un tube en verre peu fusible.

L'hydrogène se change en eau, et le carbone en acide carbonique.

L'azote se dégage à l'état de liberté.

On prend un tube B, en verre vert, ayant une longueur de 60^{cm} et un diamètre de 15^{mm} environ. On le tire en pointe à l'une de ses extrémités (*fig.* 259), on le nettoie et on le sèche avec les plus grands soins. On y verse, jusqu'aux 3/4 de sa longueur, de l'oxyde de cuivre, CuO, qu'on vient de calciner et qui est encore un peu tiède, puis on finit de le remplir avec du cuivre pur réduit par l'hydrogène.

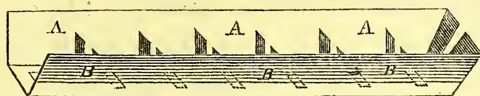


(Fig. 259.)

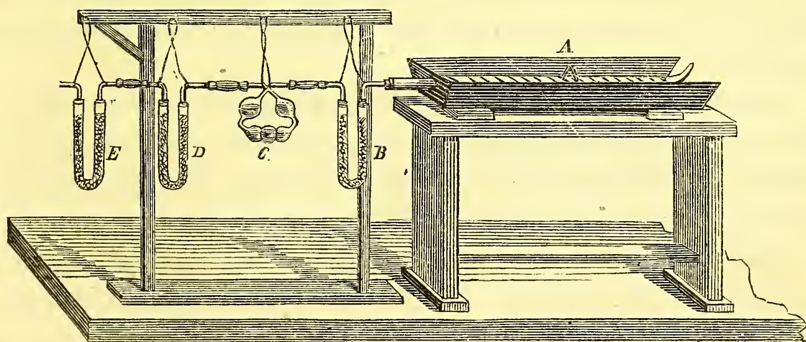
On entoure ce tube de clinquant (*fig.* 260) et on le place sur une grille en tôle (*fig.* 261). On adapte au tube A quatre tubes (*fig.* 262). Les trois premiers sont pesés. Le premier B renferme de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique : l'eau provenant de la matière organique y sera retenue;



(Fig. 260.)



(Fig. 261.)



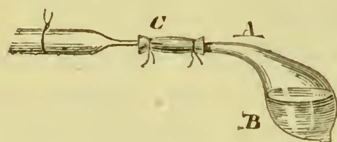
(Fig. 262.)

l'augmentation de son poids pendant l'expérience indiquera la quantité d'eau condensée, et par une proportion on en conclura le poids d'hydrogène qui était dans la quantité de matière analysée.

Le second C est un tube de Liebig renfermant une solution de potasse, et le troisième D renferme de la potasse solide. L'acide carbonique provenant du charbon de l'acide cyanhydrique sera retenu dans ces tubes, qu'on pèse ensemble avant et après l'expérience.

Le quatrième tube E n'a d'autre but que de s'opposer à ce que de l'air humide ne rentre dans le tube D et n'augmente son poids.

L'acide cyanhydrique étant très-volatil, on en pèse 5 à 6 décigrammes dans une petite ampoule B (*fig.* 263), munie d'une longue pointe A fermée à la lampe; on casse la pointe du tube à combustion et l'on introduit les deux pointes en regard dans un bout de tube de caoutchouc C, qu'on serre fortement.

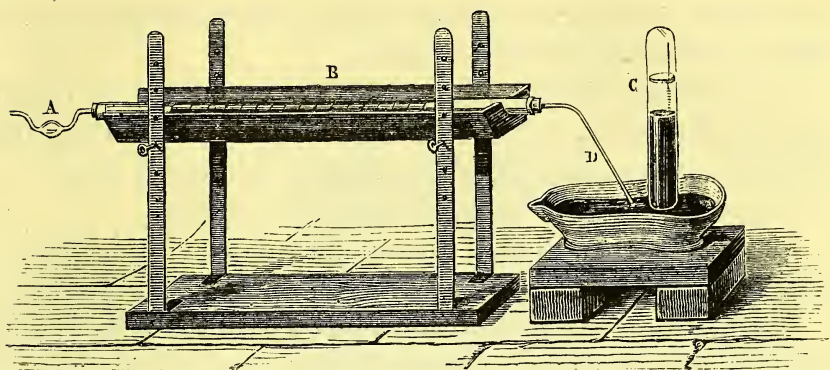


(Fig. 263.)

Quand le tube à combustion est porté au rouge dans toute sa longueur on refroidit l'ampoule et l'on appuie, avec une pince, sur le caoutchouc de façon à casser la pointe A : la vapeur d'acide cyanhydrique passe peu à peu sur l'oxyde de cuivre et ses éléments se brûlent. Les composés oxygénés de l'azote formés sont réduits par le cuivre, et l'azote se dégage hors de l'appareil. A la fin surtout, on chauffe légèrement l'ampoule, de façon à vaporiser l'acide avec une très-grande lenteur.

Lorsqu'il ne reste plus de liquide dans l'ampoule, on enlève celle-ci et, au moyen d'un aspirateur placé au bout du tube E, on fait passer de l'air dans l'appareil, afin qu'il ne reste ni acide carbonique ni vapeur d'eau dans le tube à combustion.

Dosage de l'azote. On dose l'azote par un procédé analogue à celui qui a été décrit (243) (*fig.* 264). On remplace le cuivre placé dans le tube à combustion par de l'oxyde de cuivre pour brûler le carbone et l'hydrogène. On a soin seulement de laisser une colonne d'un décimètre et demi de cuivre à la



(Fig. 264.

partie antérieure, afin de réduire les composés oxygénés de l'azote que l'oxyde de cuivre pourrait former.

640. **Équivalent.** — On déduit de cette analyse que l'acide cyanhydrique a pour formule $C^2 Az H$, ou l'un de ses multiples $C^4 Az^2 H^2$, $C^6 Az^3 H^3$, etc.

Les densités comparées du cyanogène, de l'hydrogène et de l'acide cyanhydrique ne fournissent pas une vérification très-exacte de cette analyse, parce que l'acide cyanhydrique est à une température trop voisine de son point de liquéfaction. Elles montrent cependant que la composition de cet acide ne peut pas être différente de celle que nous venons d'énoncer.

En effet,

si l'on ajoute le poids d'un demi-volume de cyanogène......	0,903
au poids d'un demi-volume d'hydrogène.................	0,035
on obtient le nombre.................	0,938

Il résulte de ces nombres qu'un volume d'acide cyanhydrique est formé, sans condensation, par l'union d'un demi-volume de cyanogène et d'un demi-volume d'hydrogène, comme un volume d'acide chlorhydrique est formé, sans condensation, par l'union d'un demi-volume de chlore et d'un demi-volume d'hydrogène.

La décomposition de l'acide cyanhydrique gazeux par le potassium vérifie ce rapport, car un volume d'acide cyanhydrique

se détruit comme un volume d'acide chlorhydrique, en laissant un demi-volume d'hydrogène.

1° Il convient dès lors, en raison des analogies de l'acide cyanhydrique avec l'acide chlorhydrique, de lui attribuer une formule correspondante, c'est-à-dire la formule H Cy.

2° Cette formule H Cy correspond à 4 volumes.

Pour saturer 4 volumes d'ammoniaque (*son équivalent*) il faut 4 volumes d'acide cyanhydrique.

3° La formule H Cy correspond au poids 27. Ces 27 sont l'équivalent de l'acide cyanhydrique, car il faut en employer 27 pour saturer 17 d'ammoniaque, ou pour décomposer 47 de potasse, 31 de soude, 28 de chaux, équivalents de ces bases.

Circonstances où l'on rencontre l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique existe dans les eaux distillées, préparées avec les amandes amères du pêcher, de l'abricotier, du cerisier, etc., avec les feuilles du laurier-cerise, avec les feuilles et les fleurs du pêcher, etc. Le kirsch, l'eau de noyau lui doivent leur saveur et leur arome.

Préparation. — Il se produit quelquefois dans la distillation sèche des matières azotées. Il résulte de la décomposition du formiate d'ammoniaque par la chaleur.

On le prépare toujours par la réaction d'un cyanure métallique sur un acide.

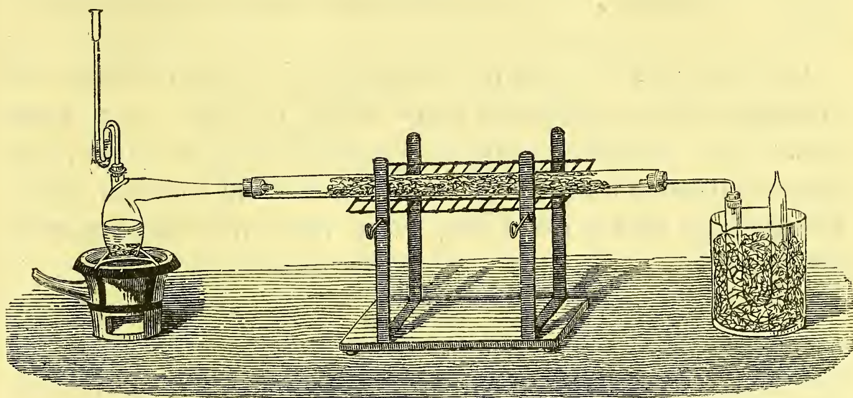
641. *Acide pur.* 1° On en prépare rapidement quelques centimètres cubes en chauffant 30 grammes de cyanure de mercure sec avec 15 grammes d'acide chlorhydrique en dissolution concentrée.

Le cyanure est placé dans une petite cornue en verre tubulée. On verse l'acide en deux fois par un petit tube en S et l'on chauffe légèrement (*fig.* 265) :



$$\text{Hg Cy} + \text{H Cl} = \text{Hg Cl} + \text{H Cy}.$$

Le gaz cyanhydrique entraîne de l'acide chlorhydrique et de la vapeur d'eau. On fait passer ce mélange dans un tube horizontal, recouvert de fragments de glace, contenant du marbre dans la première moitié, et du chlorure de calcium



(Fig. 265.)

dans la seconde. L'acide cyanhydrique n'est pas attaqué par le marbre, tandis que l'acide chlorhydrique est détruit,



$$Ca\,O\,C\,O^2 + H\,Cl = Ca\,Cl + H\,O + C\,O^2.$$

L'eau est retenue par le chlorure de calcium.

Au bout de 10 à 15 minutes on enlève la glace qui entoure le tube horizontal, et on la remplace par quelques charbons. L'acide cyanhydrique, condensé sur le marbre et sur le chlorure de calcium, distille; on le recueille dans un tube plongé dans un mélange de glace et de sel.

Il est important de mener l'opération assez vite, et de n'employer qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique, pour éviter la formation du formiate d'ammoniaque (636).

Une certaine quantité d'acide cyanhydrique est retenue en combinaison par le chlorure de mercure dans la cornue. On évite cette perte en substituant au mélange précédent :

Cyanure de mercure sec........	100
Acide chlorhydrique...........	90
Chlorhydrate d'ammoniaque....	45

Le chlorhydrate d'ammoniaque forme avec le chlorure de mercure un chlorure double qui ne retient pas d'acide cyanhydrique (*MM. Bassy et Buignet*).

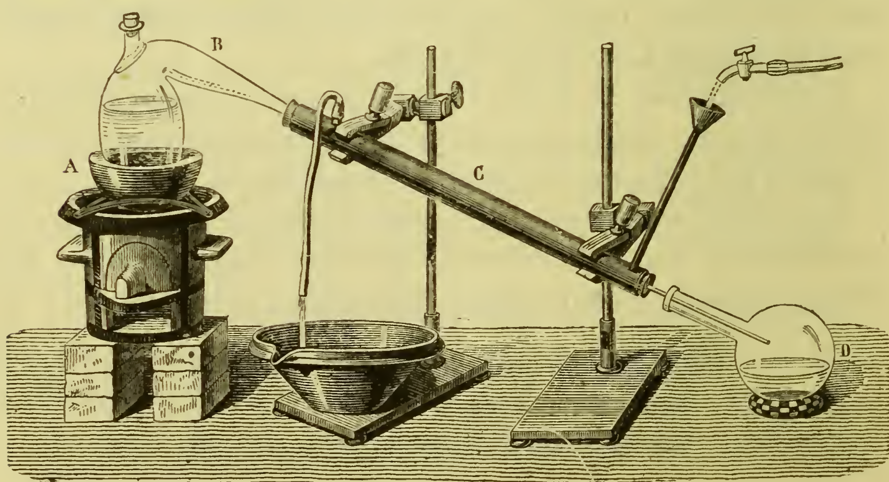
2° M. Wöhler conseille de distiller 10 parties de prussiate

jaune, 7 parties d'acide sulfurique concentré et 14 parties d'eau.

La cornue où l'on met ce mélange est inclinée de façon que la vapeur d'eau entraînée dans le col retombe sans cesse dans le vase. L'acide cyanhydrique passe dans un flacon, puis dans un tube en U renfermant du chlorure de calcium, plongés dans un bain d'eau à 30°. On le condense dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel.

642. *Acide aqueux.* La préparation de l'acide cyanhydrique aqueux se fait, dans les pharmacies, en distillant 18 parties de cyanure jaune, 9 parties d'acide sulfurique et 15 parties d'eau.

On étend l'acide sulfurique avec l'eau, et quand il est froid, on le verse dans une cornue tubulée qu'on place sur un bain de sable; on y introduit le cyanure en poudre, et l'on mêle avec un agitateur en verre, puis on adapte à la cornue une allonge et un récipient au moyen de bons bouchons. Après 10 à 12 heures on distille doucement, en ayant soin d'entourer le récipient de glace; on recueille la majeure partie du liquide (*Pessina*) (*fig*. 266).



(Fig. 266.)

Usages. — L'acide cyanhydrique médicinal est formé, en poids, de 1 partie d'acide pur et de 9 parties d'eau. On l'a

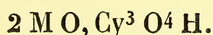
conseillé surtout pour la guérison des affections nerveuses.

643. **Autres composés du cyanogène.** Le cyanogène forme avec l'oxygène trois composés polymériques :

l'acide cyanique...	$Cy\,O, H\,O$,
la cyamélide......	$Cy^2\,O^2, H^2\,O^2$,
l'acide cyanurique.	$Cy^3\,O^3, H^3\,O^3$.

On prépare ce dernier en décomposant à une température peu élevée *l'urée*, matière qu'on trouve dans l'urine, et que l'on reproduit artificiellement en traitant du cyanate de potasse par du sulfate d'ammoniaque : on obtient par une double décomposition du sulfate de potasse et du cyanate d'ammoniaque, $Az\,H^4\,O, C^2\,Az\,O$, substance qui se transforme isomériquement en urée $C^2\,O^2\,Az^2\,H^4$ qu'on sépare du sulfate de potasse au moyen de l'alcool qui la dissout.

L'urée chauffée donne de l'ammoniaque qui distille et un résidu d'acide cyanurique, corps d'une extrême stabilité, car pour le purifier, on le dissout dans l'acide sulfurique concentré auquel on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, puis on le précipite par l'eau. Il forme des prismes obliques à base rhombe qui s'effleurissent à l'air en perdant de l'eau pour donner l'acide cyanurique, $Cy^3\,O^3\,HO$, acide qui donne avec les bases des sels dont la formule générale est,

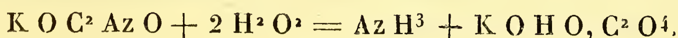


$$2\,M\,O, Cy^3\,O^4\,H.$$

Cet acide chauffé fortement se détruit en donnant 3 équivalents d'acide cyanique.

L'acide cyanique est un liquide qui n'a de stabilité qu'au dessous de 0°, et qui répand des vapeurs produisant le larmoiement avec une extrême intensité.

Au contact de l'eau il se détruit avec effervescence pour donner de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque. Il se détruit pareillement en présence des acides dilués. Il s'unit aux bases et donne des sels qu'on obtient par l'action du cyanogène sur les alcalis et qui se décomposent facilement en présence de l'eau :

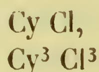


$$K\,O\,C^2\,Az\,O + 2\,H^2\,O^2 = Az\,H^3 + K\,O\,H\,O, C^2\,O^4.$$

Il s'échauffe spontanément à l'air, et se transforme isomériquement en cyamélide, $Cy^2 O^2, H^2 O^2$, corps solide, sans odeur ni saveur, et non acide, lequel porté à une température plus élevée, régénère l'acide cyanique.

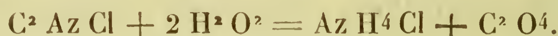
La cyamélide se forme encore lorsqu'on traite les cyanates par les acides concentrés.

Le cyanogène forme avec le chlore deux chlorures isomériques.



$$Cy\,Cl,$$
$$Cy^3\,Cl^3$$

Le premier est un gaz incolore provoquant les larmes avec énergie, très-vénéneux. Il se liquéfie à — 12° et fond à —15°. Il se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse s'altère en réagissant comme le cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acide cyanique sur 2 molécules d'eau :



$$C^2\,Az\,Cl + 2\,H^2\,O^2 = Az\,H^4\,Cl + C^2\,O^4.$$

Les alcalis hâtent cette décomposition.

Ce chlorure s'obtient par l'action du chlore sur une solution de cyanure de mercure ou d'acide cyanhydrique refroidi, suivie d'une distillation : le gaz est desséché dans du chlorure de calcium, puis condensé dans un mélange réfrigérant.

Ce chlorure bien pur se conserve à l'état liquéfié sans modification, tandis que, s'il renferme un peu de chlore, il se transforme dans le second chlorure $Cy^3\,Cl^3$, qu'on prépare directement en exposant au soleil un vase rempli de chlore sec dans lequel on fait tomber de l'acide cyanhydrique liquide.

C'est un solide, en cristaux prismatiques, fusibles à 140°, volatils à 190°.

Il est décomposable par l'eau bouillante en acide cyanurique et en acide chlorhydrique.

Le chlorure Cy Cl, est formé de volumes égaux de chlore et de cyanogène unis sans condensation : sa densité de vapeur est 2,12. Celle du chlorure solide est, 6,38 ; c'est ce qui revient à dire qu'il renferme trois fois plus de chlore et de cyanogène sous le même volume.

On connaît le bromure, Br Cy et l'iodure I Cy correspondant au chlorure dont on vient de traiter. L'iodure forme de longues aiguilles blanches qu'on obtient en chauffant légèrement, ou même en abandonnant à lui-même un mélange de 2 équivalents d'iode et de 1 équivalent de cyanure de mercure. L'expérience donne un très-beau résultat en disposant le mélange dans une soucoupe placée sur une plaque de verre dépoli, recouverte d'une cloche : il reste dans la soucoupe de l'iodure rouge de mercure, et il se sublime de magnifiques aiguilles transparentes et incolores d'iodure de cyanogène.

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE DES MÉTALLOÏDES.

M. Dumas a, dès l'année 1838, dans ses cours publics à la Sorbonne, classé les métalloïdes en familles naturelles, et présenté l'histoire de ces corps d'une manière philosophique. en les réunissant en quatre familles, au lieu de faire séparément l'étude de chacun d'eux.

643. **Hydrogène.** — Nous avons déjà fait connaissance avec ces familles. L'hydrogène seul n'y est pas compris, et c'est à juste titre, car, à l'exception de son état gazeux, il n'offre ni les caractères physiques ni les propriétés chimiques des métalloïdes. En voici quelques preuves :

L'hydrogène a pour la chaleur une conductibilité beaucoup plus grande que les autres gaz, comme s'il était la vapeur d'un métal, et que les autres gaz fussent les vapeurs des métalloïdes.

L'hydrogène s'unit à l'oxygène, pour donner l'eau H O, comme les métaux s'y unissent, pour former des oxydes correspondants, de même formule générale, R O. En effet, l'eau joue le rôle de base dans l'acide azotique Az O^5, H O, dans l'acide sulfurique S^2 O^6, 2 H O, dans l'acide phosphorique Ph O^5, 3 H O, au même titre que l'oxyde de cuivre Cu O joue le rôle de base dans l'azotate de cuivre Cu O, Az O^5, dans le sulfate de cuivre 2 Cu O, S^2 O^6, dans le phosphate de cuivre 3 Cu O, Ph O^5.

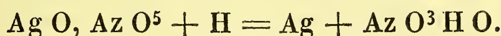
L'eau se combine, il est vrai, avec certaines bases, mais c'est une propriété commune à tous les oxydes métalliques dont la puissance basique est peu considérable : ainsi, l'oxyde de cuivre s'unit à l'ammoniaque, l'oxyde de zinc se combine à la potasse.

L'hydrogène déplace surtout les métaux :



$$K + HO = KO + H.$$

Il est également déplacé par ces corps, car de l'hydrogène enfermé sous une forte pression avec du nitrate d'argent précipite l'argent de ce sel :



$$Ag\,O,\ Az\,O^5 + H = Ag + Az\,O^3\,H\,O.$$

Les propriétés de l'hydrogenium (143) donnent un grand poids à cette conception; de telle sorte que l'expression de *vapeur métallique*, attribuée par M. Dumas au gaz hydrogène, peint parfaitement l'ensemble de ses propriétés.

PREMIÈRE FAMILLE.

Elle comprend :

le fluor,	Fl =	19,00	
le chlore,	Cl =	35,46	(M. Stas).
le brome,	Br =	79,95	Id.
l'iode,	I =	126,85	Id.

C'est la plus naturelle des familles.

644. **Propriété capitale.** — 2 volumes de chacun de ces corps (*leur équivalent*) forment, avec 2 volumes d'hydrogène (*son équivalent*), 4 volumes (*un équivalent*) d'un acide énergique, très-avide d'eau.

L'affinité de ces corps pour l'hydrogène et pour les métaux va décroissant du premier au dernier; elle est extrêmement forte dans le fluor, tellement forte qu'on n'est pas parvenu à le séparer de ces combinaisons.

645. **Le fluor s'écarte des autres.** — Les trois derniers corps sont beaucoup plus semblables entre eux qu'ils ne le sont avec le premier. L'acide fluorhydrique attaque l'acide borique et la silice, ce que ne font pas les autres. Le fluorure du calcium est insoluble dans l'eau, tandis que le chlorure, le bromure et l'iodure de calcium sont déliquescents. Inversement, le fluorure d'argent est soluble dans l'eau, tan-

dis que le chlorure, le bromure et l'iodure correspondants sont insolubles dans ce liquide.

646. **Analogie parfaite des trois autres.** — L'analogie la plus étroite règne entre le chlore, le brome et l'iode. Leurs hydracides possèdent les mêmes propriétés; leurs composés binaires sont le plus souvent isomorphes; il en est de même pour les chlorates, les bromates et les iodates.

L'analogie se poursuit jusque dans les caractères de détail : témoins l'insolubilité du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent dans l'eau, dans les acides, et leur solubilité dans l'hyposulfite de soude.

Ces trois substances attaquent les matières organiques et donnent une foule de composés, qui sont le plus souvent des produits de substitution de ces corps à l'hydrogène. Ces produits ont entre eux des analogies telles que les propriétés du chlorure permettent de prévoir à peu près celles du bromure et de l'iodure correspondants, de fixer, par exemple, leur point d'ébullition.

L'affinité considérable de ces corps pour les métaux fait pressentir que leur union avec les métalloïdes sera difficile à réaliser : en effet, ces quatre corps ne s'unissent pas directement au carbone, et le chlore, le brome, l'iode ne se combinent avec l'oxygène que lorsqu'ils sont à l'état naissant. Leur affinité pour l'oxygène est nécessairement inverse de leur affinité pour l'hydrogène : assez forte chez l'iode, elle est moins grande dans le brome et très-faible dans le chlore.

Les propriétés du brome sont intermédiaires entre celles du chlore et de l'iode.

Il existe un radical composé, le cyanogène, qui présente les caractères généraux des corps de cette famille (620).

Nous avons vu que les réactions se déclarent avec d'autant plus de facilité qu'il y a plus de chaleur dégagée, que les corps se combinent directement tant que leur contact dégage de la chaleur et que la mesure de la chaleur dégagée dans les combinaisons peut-être considérée comme la mesure de l'énergie des combinaisons. Les résultats calorifiques obtenus par l'union du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène

avec l'hydrogène et le potassium confirment ces assertions. Le chlore s'unit à l'hydrogène avec énergie, le brome moins énergiquement, l'iode difficilement, et le cyanogène ne réagit pas sur lui. Or :

Cl s'unit à H	en dégageant		23900	calories.
Br	»	»	12300	»
I	»	»	800	»

Quant au cyanogène, la chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique montre que ces deux corps s'unissent avec absorption de 37700 calories.

Ces quatre substances se combinent au potassium avec une énergie décroissante du premier au dernier. Or :

Cl	en s'unissant	à K	dégage	102700	calories.
Br	»	»	»	89200	»
I	»	»	»	76300	»
Cy	»	»	»	53000	»

647. **Résumé.** — Comme ces quatre substances sont à peu près à la tête de la liste des corps comburants, on peut dire que l'ordre, *fluor*, *chlore*, *brome*, *iode*, est celui de leurs affinités décroissantes.

Le tableau suivant montrera que l'équivalent, la densité, le point de fusion et le point d'ébullition s'élèvent quand l'énergie chimique s'affaiblit.

Deux volumes (un équivalent) de chacun d'eux fournissent, avec *deux* volumes (un équivalent) d'hydrogène, *quatre* volumes (un équivalent) d'acide puissant.

SYMBOLE.	Fl	Cl	Br	I
Équivalent en volumes.	Inconnu.	2^v	2^v	2^v
Équivalent en poids....	19	35,5	80	127
Densité à l'état ordinaire.	Inconnue.	(liq.) 1,33	(liquide) 3	(solide) 5
Densité de vapeur......	»	2,4	5,4	8,7
Point d'ébullition.......	»	— 50°	63°	175°
État physique et couleur.	»	Gaz jaune verdâtre.	Liquide rouge.	Solide gris, vapeur violette, aspect métallique.
Affinité pour les métaux.	Forte et décroissante du 1er au dernier.			
Affinité pour l'oxygène.	Faible et croissante du 1er au dernier.			

DEUIXÈME FAMILLE.

Elle comprend :

l'oxygène,	O	=	8,00,
le soufre,	S	=	16,00,
le sélénium,	Se	=	39,75,
le tellure,	Te	=	64,50.

648. **Propriété capitale.** — 1 volume de chacun de ces corps (*leur équivalent*) forme, avec 2 volumes d'hydrogène (*son équivalent*), 2 volumes (*un équivalent*) d'un acide faible.

Ces quatre substances ont une forte affinité pour l'hydrogène et pour les métaux. Cette affinité est cependant moindre que celle des corps de la famille précédente.

L'affinité va décroissant du premier au dernier.

649. **L'oxygène s'écarte des autres.** — Le premier de ces corps par son énergie chimique, l'oxygène doit, comme le fluor (qui était aussi la première des substances de la famille précédente), être mis à part des trois autres.

L'eau H O est un corps inodore, inoffensif, plutôt indifférent qu'acide, tandis que les composés correspondants, H S, H Se, H Te, sont très-désagréablement odorants, dangereux, franchement acides. Les oxydes ne se rencontrent pas d'ordinaire associés dans la nature avec les sulfures, les séléniures et les tellurures. Cependant, on ne peut pas séparer l'oxygène et le soufre par suite de l'analogie des sulfures avec les oxydes (290).

650. **Analogie des trois derniers.** — Quant aux trois autres corps, ils présentent une ressemblance aussi parfaite que le chlore, le brome et l'iode. Ils sont dimorphes, susceptibles de se modifier isomériquement, en fixant ou en perdant de la chaleur. Les sulfures, les séléniures et les tellures sont plus souvent associés dans la terre, et doués d'un isomorphisme parfait; il en est de même pour les sulfites, les sélénites et les tellurites d'une part, et pour les sulfates, séléniates et tellurates d'une autre.

651. **Résumé.** — Le tableau suivant montrera que l'équiva-

lent, la densité, les points de fusion et d'ébullition croissent en sens inverse de l'énergie chimique.

Un volume (un équivalent) de chacun d'eux fournit, avec *deux* volumes (un équivalent) d'hydrogène, *deux* volumes (un équivalent) d'un acide faible.				
SYMBOLE.	O	S	Se	Te
Équivalent en volumes.	1^v	1^v	1^v	1^v
Équivalent en poids.....	8	16	39,75	64,50
Densité à l'état solide....	Inconnue.	2,00	4,80	6,25
Densité de vapeur.......	1,105	2,22	5,60	8,90
Point de fusion.........	Inconnu.	vers 110°	vers 217°	vers 350°
Point d'ébullition.......	Inconnu.	vers 440°	vers 700°	Rouge vif.
État physique et couleur.	Gaz. incolore.	Solide terne jaune citron.	Solide rouge brun.	Solide gris métallique.
Affinité pour les métaux.	Forte et décroissante du premier au dernier.			

TROISIÈME FAMILLE.

Elle comprend :

l'azote,	Az =	14
le phosphore,	Ph =	32
l'arsenic,	As =	75
l'antimoine,	Sb =	122[1]

652. **Propriété capitale.** — 2 volumes d'azote (*son équivalent*) ou 1 volume des autres corps (*leur équivalent*) forment, avec 6 volumes d'hydrogène, 4 volumes (*un équivalent*) d'une base (forte s'il s'agit de l'azote, faible s'il s'agit des autres).

Les affinités de ces corps sont moins considérables que celles des précédents.

Ces substances s'unissent aux métalloïdes mieux qu'aux métaux, tandis que c'était l'inverse pour les corps des deux premières familles.

L'analogie de l'azote, du phosphore, etc., ne résulte pas seu-

[1] On ne peut pas, dans une classification rationnelle, séparer l'antimoine de l'arsenic.

lement de la comparaison des composés que nous avons étudiés. Les travaux de M. Wurtz et de M. Hofmann sur les bases azotées organiques et ceux de MM. Cahours et Hofmann sur les bases phosphorées ont prouvé que cette analogie se poursuit jusque dans les dérivés les plus compliqués.

653. **L'azote s'écarte des trois autres.** — Le premier de ces corps se sépare nettement des autres (comme le fluor et l'oxygène).

Il ne s'unit à l'oxygène que lorsqu'il se trouve à l'état naissant, tandis que les autres se combinent à ce gaz dans les conditions ordinaires.

Anomalie. — L'équivalent de l'azote représente deux volumes de vapeur, tandis que l'équivalent des autres représente un seul volume.

On ne peut pas dédoubler le premier ou doubler les autres, parce qu'alors l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, etc., qui sont doués d'analogies incontestables, ne seraient plus représentés par des formules analogues, correspondant au même volume de vapeur.

654. **Explications possibles de cette anomalie.** — Cette anomalie disparaîtra peut-être si l'on parvient à élever encore davantage la température à laquelle on peut déterminer la densité des vapeurs. Il n'est pas impossible, en effet, que les densités du phosphore et de l'arsenic, prises à des températures suffisantes, ne soient la moitié des densités fournies par l'expérience aux températures où nous opérons aujourd'hui, et l'exemple du soufre (266) donne une certaine vraisemblance à cette opinion.

M. H. Deville considérant, au contraire, la puissance projective considérable d'un certain nombre de composés détonants de l'azote, tels que le chlorure, l'iodure d'azote et les ammoniures d'or, de platine, d'argent, et rapprochant ce fait de ces autres, que les combinaisons de l'azote ne s'opèrent jamais directement ou par le contact simple de leurs éléments, et qu'en général les composés oxygénés de l'azote produisent de la chaleur en se détruisant, M. Deville a émis l'hypothèse suivante : il n'est pas impossible que

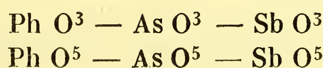
l'azote isolé et l'azote combiné soient deux substances distinctes, qui diffèrent l'une de l'autre par *certaines propriétés*, par la *densité* notamment, et que l'azote double de volume au moment où il sort de ses combinaisons.

Il se passerait dans cette transformation quelque chose d'analogue à ce qui se passe avec les diverses variétés de soufre. Le soufre octaédrique, qui est très-stable, peut *emmagasiner* de la chaleur et devenir soufre *trempé*, soufre prismatique. Ces variétés sont peu stables. Il en serait de même pour les composés de l'azote, qui se décomposent avec chaleur; ils seraient peu stables, parce qu'ils contiennent plus de chaleur *latente* qu'il n'en faut pour l'équilibre stable de leurs molécules.

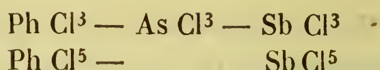
En résumé, si l'on accepte cette explication on comprend : 1° pourquoi l'azote ne produit pas directement de combinaisons (il ne renferme pas la chaleur nécessaire). Si l'azote *naissant* forme ces combinaisons, c'est parce qu'il emprunte de la chaleur aux corps avec lesquels il se trouve, et la fixe dans les composés produits. On comprend : 2° pourquoi ces composés sont peu stables, 3° pourquoi ces corps dégagent de la chaleur lorsqu'ils régénèrent l'azote dans leur destruction, 4° comment l'azote possède une densité 0,972, qui représente deux volumes de vapeur pour équivalent, tandis que les densités du phosphore, de l'arsenic ne représentent qu'un seul volume; car, nous le répétons, l'analogie de ces corps, surtout depuis les travaux de MM. Wurtz, Cahours, Hofmann, est tellement intime qu'on ne peut pas les séparer les uns des autres.

655. **Analogie des trois derniers corps.** — Il existe une très-grande analogie entre les trois derniers corps.

Les phosphates et les arséniates sont isomorphes et toujours associés dans la nature. Les phosphates, les arséniates et les antimoniates sont polybasiques, et les formules de leurs composés sont d'ailleurs correspondantes :



$$PhO^3 — AsO^3 — SbO^3$$
$$PhO^5 — AsO^5 — SbO^5$$



$$\begin{array}{l} Ph\,Cl^3 - As\,Cl^3 - Sb\,Cl^3 \\ Ph\,Cl^5 - \qquad\qquad\quad Sb\,Cl^5 \end{array}$$

L'acide antimonieux et l'acide antimonique se combinent en toutes proportions, comme les acides phosphoreux et phosphorique. Les affinités de ces corps décroissent du premier au dernier.

656. **Résumé.** — Le tableau suivant montrera que l'équivalent, la densité, les points de fusion et d'ébullition croissent en sens inverse de l'énergie chimique.

Deux volumes (un équivalent) d'azote ou *un* volume (un équivalent) des autres fournissent avec *six* volumes d'hydrogène *quatre* volumes (un équivalent d'une base, forte dans le cas de l'azote, très-faible s'il s'agit des autres).

SYMBOLE.	Az	Ph	As	Sb
Équivalent en volumes.	2v	1v	1v	Inconnue.
Équivalent en poids....	14	31	75	122
Densité à l'état solide..	Inconnue.	1,83	5,75	6,8
Densité de vapeur......	0,972	4,32	10,3	Inconnue.
Point de fusion........	»	44°	Vers le rouge.	»
Point d'ébullition......	»	290°	Presque au rouge.	»
État physique et couleur.	Gaz incolore.	Solide blanc ou rouge.	Solide gris. métallique.	Métallique.
Affinités générales.....	Moyennes décroissantes du premier au dernier.			

QUATRIÈME FAMILLE.

Elle comprend :

le carbone, C $=$ 6,00,
le silicium, Si $=$ 14,00,
le bore..., Bo $=$ 11,00.

On n'est pas encore parvenu à combiner le bore avec l'hydrogène. Les deux autres corps ne s'unissent à ce gaz qu'avec difficulté.

Ce sont les plus réfractaires des métalloïdes : le bore et

le charbon sont pour ainsi dire infusibles; le silicium fond à la température de fusion de la fonte.

Ces trois corps sont fixes.

Nous avons montré que les analogies du carbone et du silicium sont manifestes, et que le bore est un lien entre le phosphore et l'arsenic, d'une part, et le silicium et le carbone, d'autre part.

Si cette famille paraît formée de termes unis d'une façon moins étroite que ne le sont ceux des trois premières cela tient, en partie au moins, à ce que nous laissons de côté le zirconium, le titane et l'étain qui, dans une étude générale et rationnelle des corps, devraient être considérés comme des espèces de cette famille.

657. **Le carbone s'écarte des autres.** — Le premier de ces corps, le carbone, semblable en ce point au fluor, à l'oxygène et à l'azote, se distingue nettement des autres; en effet, il fournit des composés oxygénés gazeux, tandis que les autres donnent des matières vitreuses. Le charbon ne s'unit pas au fluor, tandis que le bore et le silicium fournissent, au contraire, deux composés importants, le fluorure de bore et le fluorure de silicium.

658. **Remarque.** — Nous avons insisté sur ce point, que le premier corps de chaque famille, *fluor, oxygène, azote, carbone,* était doué des mêmes propriétés générales que les autres, mais qu'il s'en distinguait par des propriétés spéciales, par des caractères saillants.

On remarquera que ces quatre corps, joints à l'hydrogène qui ne rentre dans aucune famille, servent à la formation des composés les plus importants à la surface du sol, et sont notamment les éléments essentiels des végétaux et des animaux.

Tout porte à penser que les minéraux des filons arrivent souvent des entrailles de la terre à l'état de fluorure. L'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone sont, deux à deux, les éléments de l'eau, de l'air, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique. Enfin, les matières végétales et animales sont formées par le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, ou même par les quatre corps réunis.

REMARQUES SUR LES ÉQUIVALENTS DES MÉTALLOÏDES.

659. Il y a une trentaine d'années, le docteur Prout avait prétendu que les équivalents des corps simples sont des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène.

M. Dumas, dans le but de vérifier ce fait qui, s'il était vrai, aurait une très-grande importance, a repris en 1859 la détermination de l'équivalent des corps simples, et nous avons emprunté à son travail les nombres donnés dans le tableau (9) ainsi que les procédés par lesquels on détermine ces équivalents.

M. Dumas est arrivé à des nombres qui montrent que la loi du docteur Prout n'est pas rigoureuse. Plus récemment, M. Stas a repris la détermination des équivalents; la perfection de ses méthodes, l'extrême habileté de ce savant me permettront de dire que l'équivalent des corps sur lesquels il a fait porter ses recherches est invariablement fixé, aujourd'hui. L'argent étant 107,93, les équivalents du chlore, du brome de l'iode, du potassium sont 35,45-79,95-126,85-39,14.

THÉORIE ATOMIQUE[1] OU MOLÉCULAIRE.

660. **Historique.** — La théorie des atomes est fort ancienne. Il faut remonter jusqu'à cinq cents ans avant J.-C. pour en trouver l'origine dans les discussions qui surgirent, vers cette époque, entre Démocrite et les philosophes de l'école d'Élée.

Démocrite considéra positivement la matière comme n'étant pas divisible à l'infini, et il créa le mot *atomes*, pour désigner les particules insécables dont, selon lui, se composent les corps.

Épicure, puis Lucrèce développèrent la théorie atomique, qui fit peu de progrès à partir de cette époque, et qui était à peu près oubliée quand Descartes, qui niait les atomes, et Gassendi, qui admettait leur existence, soutinrent à ce sujet une brillante discussion. Plus tard, Wolf, en Allemagne, Swedenborg, en Suède, revinrent sur cette question, et elle était, on peut le dire, plus obscure que jamais quand, au commencement de ce siècle, Dalton tenta de l'élucider en s'appuyant sur l'expérience et, notamment, sur les faits découverts par Wenzel (48), par Richter (45) et par lui-même (36). Les idées de Dalton sont réunies dans son ouvrage intitulé : *Nouveau système de philosophie chimique*, ouvrage dans lequel l'auteur s'attache à prouver que toutes les découvertes de la chimie s'expliquent sans efforts si l'on admet que les corps sont formés de *parties infiniment petites, insécables, et différant par leur poids d'une espèce à l'autre.*

En effet, si chaque corps a ses atomes spéciaux, différant

[1] Nous avons donné (37. 39. 153) un résumé succinct de la théorie atomique pour répondre à l'énoncé suivant du programme « Notion des poids atomiques. »

par leur poids et peut-être par d'autres propriétés, on s'explique les dissemblances que les corps présentent entre eux. Si les atomes sont juxtaposés dans les composés, et s'ils reprennent leur liberté quand les composés se détruisent, on se rend un compte parfait des combinaisons et des décompositions chimiques. Si les atomes sont insécables, s'ils ont un poids invariable, si les combinaisons résultent de leur juxtaposition, il en résulte que les combinaisons ne peuvent avoir lieu qu'en proportions définies, et que dans le cas où deux corps s'unissent pour former plusieurs combinaisons, celles-ci ne s'effectuant que par la juxtaposition de 1, 2, 3, etc., atomes de l'un des corps à 1, 2, 3 atomes du second, si l'on prend le poids de l'un d'eux comme constant, les poids du second seront multiples les uns des autres. Donc l'hypothèse des atomes (153) rend compte de la loi des proportions multiples et définies. Enfin, si ces atomes se déplacent et se remplacent, on est conduit à la loi des équivalents, car il est clair que si les poids des atomes de brome et de chlore sont entre eux comme a et b, il faudra faire intervenir précisément b de chlore pour chasser a de brome, ce qui revient à dire que les équivalents ne sont que la représentation des atomes. En un mot, si l'on admet l'existence des atomes, les phénomènes de la chimie se peignent à l'esprit avec une netteté parfaite.

Pendant la publication du *Nouveau système*, Gay-Lussac fit connaître ses belles recherches sur l'extrême simplicité qui existe, d'une part, entre les volumes des gaz qui se combinent, et, d'autre part, entre ces volumes et le volume du composé gazeux produit (68). Rattachant cette découverte à la conception des atomes, il émit cette hypothèse que les volumes simples, suivant lesquels les corps, envisagés à l'état gazeux, se combinent, nous font connaître le nombre relatif d'atomes pour lequel chacun des corps entre dans la combinaison. Ainsi, de ce que 1 volume d'oxygène s'unit à 2 volumes d'hydrogène pour former l'eau, il en conclut que 1 atome d'oxygène s'unit dans ce cas à 2 atomes d'hydrogène. Cette hypothèse emprunte un grand appui à ce fait expérimental que les densités

gazeuses et les poids atomiques des corps les mieux connus, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chlore, le soufre, etc., se confondent dans un même nombre, si on les rapporte à une même unité, à 1 d'hydrogène par exemple : ce qui amène à conclure que les atomes des corps occupent tous le même volume gazeux ou que sous le même volume il y a le même nombre d'atomes.

Dalton rapportait les atomes aux poids et c'est ce qu'on appelle aujourd'hui les *équivalents*. Gay-Lussac les a rapportés aux poids relatifs des volumes des gaz qui se combinent : l'équivalent de l'hydrogène est l'unité de poids de ce corps, et c'est à cette unité qu'on ramène tous les équivalents. Le poids atomique de l'hydrogène est le poids de 1 volume de ce gaz, c'est à cette unité qu'on ramène tous les poids atomiques.

En équivalents l'eau est formée de 1 d'hydrogène et de 8 d'oxygène, parce que c'est 8 d'oxygène qui s'unit à 1 d'hydrogène qui est l'unité.

En atomes l'eau est formée de 2 d'hydrogène et de 16 d'oxygène parce que l'unité est le poids de 1 volume ou 1 atome d'hydrogène, et qu'il y a 2 volumes ou 2 atomes d'hydrogène, dans la plus petite quantité d'eau qui puisse exister et qu'on a nommée la molécule de l'eau.

661. **Base de la théorie atomique ou moléculaire.** — Nous avons fait connaître l'hypothèse d'Avogrado et d'Ampère qui sert de base à la théorie moléculaire (153); nous n'y reviendrons donc pas. Nous allons seulement montrer que cette théorie respecte la division des métalloïdes en familles naturelles, et qu'elle présente de grands avantages pour l'explication des faits.

Unité des atomes. — L'atome d'hydrogène est, comme son équivalent, égal à l'unité, et représenté par le symbole H (153).

662. **Première famille des métalloïdes.** — 1 volume d'hydrogène exige 1 volume de chlore pour *se saturer*, car l'acide chlorhydrique formé, outre qu'il est très-stable, est le seul composé du chlore. On en conclut que 1 atome d'hydrogène et 1 atome de chlore s'unissent pour constituer

l'acide chlorhydrique. Puisque l'atome d'hydrogène pèse 1 et qu'il s'empare de 35,5 de chlore, on admet que :

1° 35,5 est le poids atomique du chlore (ce poids, étant égal à l'équivalent, est représenté, comme ce dernier, par le symbole Cl);

2° le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique est 36,5;

3° la formule moléculaire de cet acide est H Cl;

4° cette formule représente deux volumes de vapeur. Cela signifie, répétons-le encore, que cette formule représente un poids de ce corps qui occupe le même volume que 2 d'hydrogène (p. 171).

Pareillement,

l'atome du fluor........	Fl =	19	=	1 vol.
» du brome......	Br =	80	=	1 vol.
» de l'iode.......	I =	127	=	1 vol.

Les poids atomiques de ces corps se confondent donc avec les équivalents.

663. **Deuxième famille.** — 1 volume d'oxygène exige 2 volumes d'hydrogène pour se saturer, car l'eau formée est le seul composé stable de l'oxygène et de l'hydrogène. On en conclut qu'il y a dans l'eau un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Puisque les deux atomes d'hydrogène pèsent 2 et qu'ils se combinent à 16 d'oxygène, on admet que :

1° 16 est le poids atomique de l'oxygène et l'on représente ce poids par O;

2° le poids moléculaire de l'eau est égal à 2 + 16 ou 18;

3° la formule moléculaire de l'eau est H^2O;

4° cette formule représente deux volumes de vapeur, comme celle des hydracides de la première famille (153).

Pareillement.

l'atome du soufre,	S =	32,00	=	1 vol.
» sélénium,	Se =	79,50	=	1 vol.
» tellure,	Te =	129,00	=	1 vol.

Donc, les atomes des corps de la deuxième famille des métalloïdes sont égaux au double de leurs équivalents.

664. **Troisième famille.** — 1 volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume de phosphore et d'arsenic s'unissent à 3 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'ammoniaque, de phosphure et d'arséniure d'hydrogène gazeux. On admet (654) que dans ces composés trois atomes d'hydrogène sont unis à 1 atome de chacun des éléments. Comme trois atomes d'hydrogène pèsent 3, et que ce poids est uni dans ces composés à 14 d'azote, à 31 de phosphore, à 75 d'arsenic, on en déduit que :

1° 14 d'azote, 31 de phosphore, 75 d'arsenic sont les poids atomiques de ces corps, et l'on représente ces poids, comme leurs équivalents, par les symboles Az, Ph, As.

2° $Az\,H^3$, $Ph\,H^3$, $Az\,H^3$ sont les formules moléculaires des composés hydrogénés,

3° ces formules représentent deux volumes de vapeur,

comme les formules de l'eau et de ses analogues,
comme les formules de l'acide chlorhydrique et de ses analogues (153).

Les poids atomiques des corps de cette famille sont donc égaux à leurs équivalents.

Remarque. — Un volume de chlore saturant un volume d'hydrogène, un volume d'oxygène saturant deux volumes d'hydrogène, un volume d'azote saturant trois volumes d'hydrogène, on dit que les corps de la première famille sont monatomiques, que les corps de la deuxième sont diatomiques et que les corps de la troisième sont triatomiques.

Le poids atomique du carbone est le double de son équivalent, c'est-à-dire il est égal à 12, parce que c'est le poids 12 de carbone qui s'unit à 4 d'hydrogène pour former la molécule du carbure saturé d'hydrogène, le protocarbure d'hydrogène : le carbone est donc tétratomique. Nous avons vu que le silicium est tétratomique comme ce dernier.

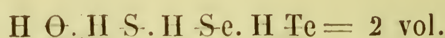
Les corps composés sont, comme les corps simples, doués d'atomicités différentes. Ainsi, l'hydrogène bicarboné $Ꞓ^3\,H^4$ est un corps diatomique. En effet, lorsqu'on l'attaque par le chlore, il forme le composé $Ꞓ^2\,H^4\,Cl^3$, en prenant une quantité de chlore double de celle que prend l'atome d'hydrogène

H. Cette diatomicité se remarque dans tous ses dérivés : il donne naissance à un alcool diatomique, découvert par M. Wurtz et nommé par lui *glycol*, qui fournit deux séries d'éthers avec les acides monobasiques, etc.

Au contraire, l'hydrogène protocarboné CH^4 est monatomique, car il ne remplace qu'un seul équivalent d'hydrogène et fournit un alcool monatomique.

665. **La formule des composés binaires et des substances organiques représente généralement deux volumes de vapeur.**

Nous venons de constater que :


H_2O. H_2S. H_2Se. H_2Te = 2 vol.


H Fl. H Cl. H Br. H I = 2 vol.


$Az H^3$. $Ph H^3$. $As H^3$. = 2 vol.

Il en est de même pour les autres corps binaires, et l'on prend pour poids moléculaire d'un corps la quantité qui occupe le même volume que 2 d'hydrogène.

Telle est la raison pour laquelle on attribue

au protoxyde d'azote la formule.... $Az^2 O$
au bioxyde........................ $Az O$
à l'acide hypoazotique la formule... $Az^2 O^4$
à l'hydrogène protocarboné........ $C H^4$
à l'hydrogène bicarboné........... $C^2 H^4$
à l'oxyde de carbone.............. $C O$

Non-seulement les poids moléculaires des composés binaires correspondent à 2 volumes de vapeur, mais encore ceux de la presque totalité des substances organiques[1], qu'elles soient binaires, ternaires ou quaternaires, qu'elles renferment à peine quelques atomes dans leur molécule ou qu'elles en contiennent une grande quantité, représentent 2 volumes de vapeur. Cette règle s'étend donc à l'immense majorité des corps. Parmi les exceptions nous citerons l'acide sulfurique monohydraté et les sels formés par les hydracides avec l'ammoniaque et les bases analogues, dont les formules correspondent à 4 volumes. On avait pensé que ces exceptions provenaient

de ce que ces corps se réduisaient en leurs éléments aux températures où l'on déterminait la densité de vapeur, mais les expériences de M. Cahours, de MM. Henri Deville et Troost ne sont pas favorables à cette opinion.

666. **Le système atomique peint le rôle des corps.** — Dans le système atomique :

l'acide azotique monohydraté a pour formule.	$H\,Az\,\Theta^3$
l'azote de potasse » » »	$K\,Az\,\Theta^3$
le sulfate de potasse neutre a pour formule	$K^2\,\bar{S}^2\,\Theta^3$
» » » » acide » » »	$(K\,H)\,\bar{S}\,\Theta^3$
l'acide sulfurique a pour formule	$H^2\,\bar{S}\,\Theta^4$
le sulfate de potasse neutre » » »	$K^2\,\bar{S}\,\Theta^4$
le sulfate » acide » » »	$(K\,H)\,\bar{S}\,\Theta^4$
» » de chaux » » »	$\bar{Ca}\,\bar{S}\,\Theta^4$.

Ces formules (un peu bizarres de prime abord, parce qu'on est habitué à d'autres formules) ont l'avantage de faire saisir : 1° le rapport entre les acides et les sels; 2° le rôle monatomique de l'acide azotique comparé au rôle diatomique de l'acide sulfurique; 3° l'analogie de constitution des sels neutres et des sels acides; 4° le rôle monatomique du potassium comparé au rôle diatomique du calcium. Car $\bar{Ca}$ remplace K^2 dans le sulfate neutre de potasse et $(K + H)$ dans le bisulfate de potasse.

Au point de vue pratique, la notation en atomes simplifie beaucoup les calculs, et permet de ne pas surcharger la mémoire des élèves d'une foule de nombres, car nous avons montré (153) que les poids atomiques se confondent avec les densités et les poids moléculaires avec le double de ces densités, si l'on rapporte les densités à 1 d'hydrogène.

Il est très-facile de passer des équivalents aux poids atomiques : on double les nombres qui représentent les équivalents de l'oxygène, du soufre, du sélénium, du tellure, du carbone, du silicium, et de tous les métaux, sauf ceux du potassium, du lithium, du sodium, de l'argent, de l'antimoine et du bismuth qui se confondent avec les équivalents ainsi que les poids atomiques des autres métalloïdes.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

NOMENCLATURE.

CONSTITUTION DES CORPS.

OXYGÈNE.

HYDROGÈNE.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

AZOTE. AIR ATMOSPHÉRIQUE.

COMBUSTION.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

SOUFRE.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

SÉLÉNIUM.

TELLURE.

CHLORE.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

BROME, IODE.

COMBINAISONS DU BROME ET DE L'IODE.

FLUOR, ACIDE FLUORHYDRIQUE.

PHOSPHORE.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

ARSENIC ET SES COMPOSÉS.

BORE ET SES COMPOSÉS.

SILICIUM ET SES COMPOSÉS.

CARBONE.

COMBINAISON DU CARBONE.

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE DES MÉTALLOÏDES.

FIN.



